

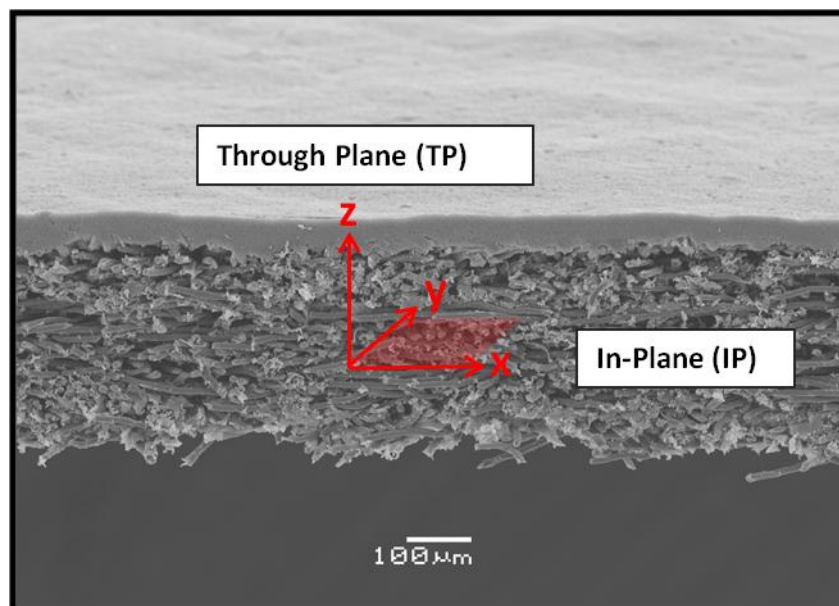
# Entwicklung neuartiger Gasdiffusionslagen (GDL) und von Methoden zu deren Charakterisierung

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation von Dipl. Wirt. -Ing. (FH) Hanno Butsch aus  
Luxemburg

Januar 2013 – Darmstadt – D 17- FB 11 Erneuerbare Energien



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



---

Entwicklung neuartiger Gasdiffusionslagen (GDL) und von Methoden zu deren Charakterisierung

Development of innovative gas diffusion layers (GDL) and new methods for their characterization.

genehmigte Dissertation von Dipl. Wirt.-Ing. (FH) Hanno Butsch aus Luxemburg

1. Gutachten: Prof. Christina Roth

2. Gutachten: Prof. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 31. August 2012

Tag der Prüfung: 19. Dezember 2012

Darmstadt — D 17

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachgebiet Erneuerbare Energien des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt von August 2008 bis Juni 2012 unter der Leitung von Frau Dr.-Ing. Christina Roth angefertigt. Finanziell unterstützt wurde die Arbeit mit Mitteln des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) im Rahmen des Verbundprojekts „Optimierung der Gasdiffusionsschicht für die Anwendung in Brennstoffzellen für Fahrzeuge (OptiGAA)“. Der Verbundpartner innerhalb von „OptiGAA“ waren Freudenberg Fuel Cell Technologies KG und die Daimler AG.

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich in den letzten Jahren unterstützt und wohlwollend begleitet haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt **Dr. Gregor Hoogers**. Seit Beginn meines Studiums bis zum heutigen Tage konnte ich mich auf seine uneingeschränkte Unterstützung verlassen. In dieser Zeit konnte ich sowohl fachlich, als auch in anderen Bereichen des Lebens sehr viel von ihm lernen.

**Dr. Christina Roth** danke ich für die exzellente Betreuung und die tolle Unterstützung bei der Durchführung meiner Promotion seitens der TU Darmstadt sowie **Prof. Helmut Ehrenberg** für die Aufnahme in seine Gruppe.

Des Weiteren danke ich **Dr. Silke Wagener** für die Gelegenheit meine Promotionsarbeit bei der Freudenberg Fuel Cell Components Technologies KG (FFCCT KG) durchführen zu können. Ganz speziell danke ich ihr für die unkomplizierte und pragmatische Unterstützung in allen Angelegenheiten, vor allem in schweren Zeiten. Dies ist in dieser Form sicher nicht selbstverständlich. Vielen Dank!

Auch den anderen Kollegen der Freudenberg FFCCT KG muss ich meinen größten Dank aussprechen. **Dietrich Ritzinger** war zu jeder Zeit bereit für einen angeregten Gedankenaustausch und stand mir im Labor mit seiner Erfahrung immer mit Rat und Tat zur Seite. Als Tischnachbar hatte er aber auch immer ein Ohr für persönliche Angelegenheiten. **Achim Bock** danke ich für seine tolle fachliche Beratung vor allem im prozesstechnischen Bereich, sowie für die gute Betreuung meiner Arbeit. Tobias, Wolfgang und Robert danke ich für die super Unterstützung bei der Durchführung der unglaublich vielen Messungen und die hochkompetenten, sportlichen Diskussionen. **Dr. Stefan Duda** danke ich für seine Betreuung der Arbeit sowie für die Möglichkeit tiefere Einblicke in das Projektmanagement zu erlangen. Auch den hier nicht genannten Kollegen danke ich für eine tolle Atmosphäre bei der FFCCT KG und die sehr gute Zusammenarbeit.

**Volker Loos** danke ich für seine Hilfe in Sachen Konstruktionsarbeiten und für die netten Aufenthalte am Umwelt Campus Birkenfeld. Eine Runde Schwenken steht noch aus!

Der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien der TU Darmstadt danke ich für die tolle Zeit im Büro und für das ein oder andere Grillen.

Dem BMVS und der NOW danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion im Rahmen des öffentlich geförderten Projektes „OptiGAA“.

Abschließend möchte ich auch meinen Eltern und Geschwistern danken. Um meinen Eltern **Otto** und **Uschi Butsch** für alle Einzelheiten zu danken, ist an in dieser Stelle

---

ganz sicher nicht genug Platz. Aus diesem Grund ein allumfassendes Danke, dafür dass ihr da seid.

Bei **Constanze Tüffers** möchte ich mich dafür bedanken, dass sie diese Jahre mit mir gemeinsam durchgestanden hat und mich immer wieder aufgefangen hat, wenn ich mal keinen Antrieb mehr hatte. Herzlichsten Dank!

---

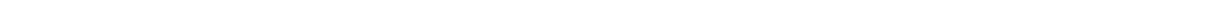
## Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 28. März 2013

---

(Hanno Butsch)



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie</b>	<b>2</b>
2.1. Bedeutung der Brennstoffzellentechnologie	2
2.2. Grundlagen der Brennstoffzelle	4
2.3. Die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle	8
2.3.1. Funktionsweise und Komponenten	8
2.3.2. Verluste in der PEMFC	12
<b>3. Die Gasdiffusionsschicht (GDL)</b>	<b>16</b>
3.1. GDL-Substratherstellung	18
3.2. GDL-Veredelung (Finishing)	20
3.2.1. Imprägnierung	20
3.2.2. Beschichtung	21
3.3. GDL-Charakterisierung	21
3.3.1. Elektrische und thermische Eigenschaften	22
3.3.2. Mechanische Eigenschaften	25
3.3.3. Strukturelle Eigenschaften	27
3.3.4. Stofftransporteigenschaften	27
<b>4. Problemstellung</b>	<b>30</b>
<b>5. Experimentelles</b>	<b>35</b>
5.1. Schermessung	35
5.2. Streifenmessung	37
5.2.1. Messung des Anpressdruckes	37
5.2.2. Messung des Kontaktwiderstandes	39
5.2.3. Kalibrierung und Zuverlässigkeit	40
5.3. Intrusionsmessung	42
5.3.1. Laserintrusion	42
5.3.2. Harzeinbettung	49
5.3.3. Verifizierung der Intrusionsmessung	50
5.4. Differenzdruckmessung	51
5.5. In-situ Messung	51
5.6. GDL-Design	51
5.6.1. Rahmenbedingungen	52



---

5.6.2.	Methodik und Herangehensweise	55
5.6.3.	Zusammenfassung der Kapitel 5.6.3 bis 5.6.5	56
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
6.1.	Streifenmessung	57
6.2.	Schermessung	63
6.3.	Intrusion	66
6.4.	Differenzdruckmessung	70
6.5.	In-Situ Ergebnisse	72
6.6.	Anteil des Bulkwiderstandes am Gesamtwiderstand	75
6.7.	Diskussion zur kontinuumsmechanischen Betrachtung von Vliesstoffen	79
6.8.	Differenzdruckmessung und Intrusion	82
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>86</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang</b>	<b>89</b>
	Literaturverzeichnis	89
	Abkürzungsverzeichnis	96
	Formelzeichen	97
	Abbildungsverzeichnis	101
	Tabellenverzeichniss	106
	Lebenslauf	107
	Publikationsliste	109
	Programm zur automatisierten Auswertung der Intrusionsmessung	110

---

## 1. Einleitung und Motivation

---

Die größte Markteintrittsbarriere für die Brennstoffzellentechnologie stellen derzeit die zu hohen Systemkosten dar. Folglich muss es zukünftig das Hauptanliegen der Brennstoffzellenindustrie sein, die Produktionskosten von Brennstoffzellen auf ein Niveau zu bringen, welches mit den zu ersetzenden Technologien vergleichbar ist. Diesbezüglich gibt es zwei Strategien, welche gleichzeitig verfolgt werden müssen. Zum einen ist eine Kostensenkung durch Skaleneffekte bei steigenden Verkaufsvolumina zu erwarten, da die Produktion dann auf kontinuierliche und somit kostengünstigere Prozesse umgestellt werden kann. Zum anderen kann ein Brennstoffzellensystem durch höhere Leistungsdichten deutlich günstiger werden. Auf diese Weise können in einem Brennstoffzellensystem bei gleichbleibender Leistung ganze Zellen eingespart werden. Um die Leistungsdichten der Brennstoffzellen weiter zu steigern, beschäftigt sich die Forschung mit der Weiterentwicklung der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten. Neue Katalysatorsysteme, welche höhere Aktivitäten besitzen und das verwendete Platin effizienter nutzen können, sowie die Entwicklung neuer Membranen sind Gegenstand intensiver Forschung. Auch die Optimierung des Brennstoffzellengesamtsystems bietet weiterhin Möglichkeiten, die Leistungen durch geringere periphere Verluste weiter zu steigern. Die Gasdiffusionslage wurde in dieser Hinsicht lange Zeit nicht grundlegend betrachtet, da sie nur einen Kostenanteil von ca. 6% im gesamten Brennstoffzellenstapel (Stack) besitzt. Da sie jedoch einen großen Einfluss auf die Zelleistung besitzt, liegt dort auch ein großes Potential zur Leistungssteigerung und folglich ein Kostensenkungspotential. Aus diesem Grund steht die Gasdiffusionslage (GDL) einer Brennstoffzelle im Fokus dieser Arbeit. Im speziellen sind die mechanischen Eigenschaften einer GDL und deren Auswirkungen auf die Zelleistung Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Es ist zu erwarten, dass durch optimierte mechanische Eigenschaften der Gasdiffusionslage deutliche Leistungssteigerungen zu erreichen sind. Um diese zu erreichen ist es allerdings notwendig zu verstehen, welche Effekte für Leistungsminderungen ausschlaggebend sind und wie man diese bestimmen kann. Aus diesem Grunde beschäftigt sich diese Arbeit zum einen mit der Entwicklung neuer Methoden zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften einer GDL und zum anderen mit der Entwicklung einer mechanisch optimierten GDL. Schlussendlich werden die Auswirkungen der mechanischen Eigenschaften auf das in-situ Verhalten der Brennstoffzelle untersucht. Ziel dieser Arbeit soll es sein, GDL in größerer Detailtiefe charakterisieren zu können und erste Ansätze zu neuen GDL-Designs zu entwickeln, welche bei gleichbleibenden Produktionskosten höhere Leistungen erlauben.

---

## 2. Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie

---

### 2.1. Bedeutung der Brennstoffzellentechnologie

Bereits 1912 hat der Chemiker und Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald in seinem Buch „Der energetische Imperativ“ darauf hingewiesen, dass die „unverhoffte Erbschaft der fossilen Brennstoffmaterialien“ dazu verführt, „die Grundsätze einer dauerhaften Wirtschaft vorläufig aus den Augen zu verlieren und in den Tag hinein zu leben“. Da sich diese Brennstoffmaterialien unweigerlich aufbrauchen würden, ergebe sich daraus zwingend die Erkenntnis, dass eine „dauerhafte Wirtschaft ausschließlich auf die regelmäßige Energiezufuhr der Sonnenstrahlung gegründet werden kann.“. Diese Erkenntnisse und die damit verbundenen Konsequenzen sind mittlerweile im Bewusstsein der Menschen angekommen. Neben den klimaschädlichen Effekten durch die Nutzung fossiler Energieträger gesellt sich die wirtschaftliche und gesellschaftliche Brisanz durch die Verknappung der Energieressourcen bei gleichzeitigen monopolistischen Marktstrukturen. Durch diese Umstände entstand in den letzten Jahren mehr und mehr ein Zugeständnis der Gesellschaft an die Dringlichkeit eines Wandels des bestehenden Energiesystems. Zukünftig wird vor allem die Frage nach der Art und Weise der Entwicklung, weg von den fossilen Energieressourcen hin zu erneuerbaren Energien, eine bestimmende Rolle spielen.

In Deutschland entwickelte sich der Anteil der erneuerbaren Energien am Stromverbrauch seit Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahre 2000 von 6,4 % auf 20 % in 2011 [1] und die Prognosen der Bundesregierung für 2020 und 2050 liegen bei 35 % und 80 %. Es kann sogar von einem noch höheren Anteil ausgegangen werden, da die bisherigen Prognosen traditionell zu niedrig lagen [2]. Da Sonne und Wind in ihrem Aufkommen zufällig verteilt sind und zeitlich nicht unbedingt mit der Energienachfrage übereinstimmen, müssen diese teilweise zwischengespeichert werden. Dies wird umso wichtiger, je höher der Anteil von Solar- und Windstrom wird und je geringer die Grundlastversorgung durch Kohle- und Atomkraftwerke ist.

Zukünftig wird es jedoch nicht ausreichend sein, nur die Stromversorgung durch erneuerbare Energien zu ersetzen. Der Anteil des Stromverbrauchs am Endenergieverbrauch liegt bei nur 20 % [3]. Folglich müssen auch andere Bereiche des Energiesektors durch erneuerbare Energien versorgt werden, um eine ganzheitliche Unabhängigkeit von den fossilen Energiequellen zu erreichen. Die Prognosen der Bundesregierung liegen bezüglich des Anteils der erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch 30 % bis 2030 und 60 % bis 2050 [4]. Im Gesamtenergieverbrauch stellt der Verkehrssektor mit einem Anteil von 28,8 % einen sehr wichtigen Bereich dar. Hierbei wird dieser Bereich zu 92 % durch Mineralölprodukte versorgt [3] und ist somit eine der Hauptquellen der Klimagasemissionen. Jedoch auch in anderen Bereichen, wie z.B.

---

Hausenergieversorgung, müssen Strom und Wärme durch erneuerbare Energien ersetzt werden.

Aus den genannten Szenarien ergeben sich schon alleine für Deutschland neue Herausforderungen in Sachen Energiespeicherung, sowohl stationär zum Ausgleich der Fluktuationen von Wind und Sonne, als auch mobil zur Versorgung des Verkehrssektors. Bezüglich der langfristigen Speicherung großer Energiemengen zeigt sich in Deutschland jedoch ein begrenztes Potential an Pump- und Druckspeicherkraftwerken [5,6]. Dies bedeutet neue Speichermedien müssen gefunden werden, welche große Energiemengen auch langfristig auf geringem Raum speichern können. Im Verkehrssektor müssen Alternativen zu den üblichen Treibstoffen gefunden werden. Ansätze wie Bioethanol verringern den CO<sub>2</sub>-Ausstoß jedoch nicht, sondern lassen ihn lediglich stagnieren. Außerdem scheint die Gesamtkapazität des aus Biomasse zu gewinnenden Treibstoffes nicht annähernd auszureichen, um das gesamte Verkehrsaufkommen abzudecken. Auch die räumliche Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion birgt große Gefahren in sich, wie 2007 an der Entwicklung des Maispreises in Mexiko bei der sogenannten Tortilla-Krise zu erkennen war. Es bleibt also nur die Möglichkeit, den aus Solar- und Windenergie gewonnenen Strom auch für den Verkehr nutzbar zu machen. Hier sind zwei Technologien zu nennen. Zum einen die elektrochemische Speicherung direkt in Batterien und zum anderen die Speicherung der Energie durch die Produktion von Wasserstoff, welche im Auto durch Brennstoffzellen wieder rückverstromt werden kann. Beide Technologien sind für verschiedene Bereiche sinnvoll. So sind reine Elektroautos für kurze Strecken mit langen Standzeiten, wie es zum Beispiel bei Berufspendlern der Fall ist, durchaus denkbar. Für längere Strecken eignen sich jedoch Brennstoffzellen besser, da der Wasserstoff eine deutlich höhere Energiedichte besitzt und somit höhere Reichweiten ermöglicht. Beide Technologien sollten jedoch nicht ausschließlich getrennt voneinander betrachtet werden, denn auch die Kombination aus Brennstoffzelle und Batterie erscheint sinnvoll.

Aus der vorangegangenen Betrachtung geht jedoch eines hervor: Wasserstoff scheint als Energieträger zur Lösung der Probleme hinsichtlich der langfristigen Energiespeicherung und zur Substitution herkömmlicher Antriebstechnologien im Verkehrssektor beitragen zu können. Weiterhin ist Wasserstoff auf der Erde in sehr großen Mengen verfügbar. Diese sind jedoch immer in gebundener Form vorzufinden. Folglich ist zur Gewinnung von reinem Wasserstoff immer ein technisches Verfahren notwendig. Diese Verfahren bedürfen wiederum Energie, so dass die Klimafreundlichkeit jeglicher Wasserstofftechnologie immer von der Quelle der verwendeten Energie zur Wasserstoffgewinnung abhängig ist. Wird der Wasserstoff z.B. durch elektrische Wasserelektrolyse gewonnen, bei der der verwendete Strom aus Solar- und Windkraftwerken gewonnen wird, fallen keine klimaschädlichen Stoffe bei der Wasserstoffproduktion an. Diese Technologie ist jedoch noch nicht auf großindustriellem Standard und bedarf weiterer Entwicklungsarbeit. Das vielversprechendste Verfahren stellt in dieser Technologie die PEM-Elektrolyse dar

---

(PEM = Polymerelektrolyt Membran)[7]. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Wasserstoff liegt darin, dass er durch Verbrennung, egal ob elektrochemisch oder thermisch, immer nur umgewandelt und in anderer Form gebunden wird. Wasserstoff ist demnach als Energieträger reversibel und wird nicht, wie fossile Energieträger, verbraucht. Des Weiteren entstehen bei der Verbrennung von Wasserstoff keine klimaschädlichen Nebenprodukte. Als „Abfallprodukt“ der Wasserstoffverbrennung fällt lediglich Wasser an, welches letztendlich wieder in den Kreislauf von Energiespeicherung und Rückverstromung eingehen kann.

Die genannten Eigenschaften von Wasserstoff machen ihn zu einem idealen Energieträger, um eine Energielandschaft basierend auf erneuerbaren Energien zu ergänzen bzw. teilweise erst in ihrer Gesamtheit zu ermöglichen. Folglich stellt sich die Frage nach der effizientesten Technologie zur Rückwandlung in Nutzenergie. Wie bereits erwähnt, ist diesbezüglich die Brennstoffzellentechnologie von Vorteil. Gegenüber einem Verbrennungsmotor ist die Brennstoffzelle nicht an den Carnot-Zyklus gebunden und kann somit deutlich höhere Wirkungsgrade erreichen.

## 2.2. Grundlagen der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen gehören zu der Gruppe der galvanischen Zellen, in denen chemisch gespeicherte Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Die grundlegende Charakteristik sind elektronisch separierte Oxidations- und Reduktionsreaktionen an der Kathode und Anode der Zelle. Durch einen geeigneten Elektrolyten können die Ionen zwischen den Elektroden diffundieren, wohingegen die Elektronen über einen äußeren Stromkreis geleitet und von einem elektrischen Verbraucher genutzt werden können. Im Gegensatz zur Batterietechnologie ist bei Brennstoffzellen die chemische Energie nicht im System gebunden, sondern kann stetig von außen nachgeführt werden. Diese Eigenschaft ermöglicht der Brennstoffzellentechnologie ein weites Anwendungsfeld, da keine langen Ladezyklen oder begrenzte Kapazitäten limitierend wirken können. Der Vorteil der Brennstoffzellentechnologie gegenüber konventionellen Verbrennungsmotoren liegt neben der Abwesenheit jeglicher beweglicher Teile und dem damit verbundenen Verschleiß in erster Linie an der höheren Effizienz bei niedrigen bis mittleren Temperaturen. Verbrennungsmotoren unterliegen der Carnot-Limitierung, welche sich aus dem Verhältnis aus den beiden Temperaturniveaus ergibt (Gleichung[1]).

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_{niedrig}}{T_{hoch}} \quad [1]$$

Die maximal zu leistende Arbeit einer Brennstoffzelle ergibt sich bei konstantem Druck und konstanter Temperatur aus der Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie ( $\Delta G$ ), welche sich aus der Differenz der Änderung der Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) und der Änderung der Entropie ( $\Delta S$ ) ergibt.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2]$$

Die reversible Zellspannung ( $E$ ) im Gleichgewichtszustand ergibt sich somit aus:

$$E^{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad [3]$$

Unter Normalbedingungen ergibt sich die reversible Zellspannung aus der freien Standardenthalpie ( $\Delta G_0$ ):

$$E_0^{rev} = -\frac{\Delta G_0}{nF} \quad [4]$$

Für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR = Oxygen Reduction Reaction) in einer PEM-Brennstoffzelle (siehe Tabelle 1) ergibt sich somit eine maximal erreichbare, reversible Zellspannung ( $E_0$ ) im Gleichgewichtszustand von

$$E_0^{rev} = -\frac{-237,84 \frac{kJ}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} = 1,229V \quad [5]$$

Der theoretische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist nach dem zweiten Satz der Thermodynamik das Verhältnis der theoretisch erreichbaren, reversiblen Zellspannung ( $E_0^{rev}$ ) und der fiktiven Zellspannung, welche sich ohne Wärmeverluste an die Umgebung ergeben würde ( $E_0^H$ ) [8].

$$E_0^H = -\frac{\Delta H}{nF} = -\frac{285,84 \frac{kJ}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} = 1,482V \quad [6]$$

Folglich berechnet sich der theoretische Wirkungsgrad einer Zelle zu

$$\eta_{cell} = \frac{E_0^{rev}}{E_0^H} = \frac{1,229V}{1,482V} = 83\% \quad [7]$$

In *Abbildung 1* sind die temperaturabhängigen Verläufe der Wirkungsgrade des Carnot-Prozesses sowie für eine Wasserstoffbrennstoffzelle bei Umgebungsdruck dargestellt.

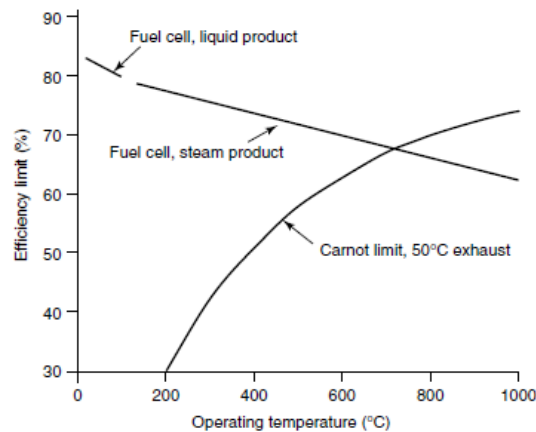


Abbildung 1: Maximale Effizienz einer Wasserstoffbrennstoffzelle bei Umgebungsdruck im Vergleich zum Carnot-Prozess [9].

Wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, liegt der theoretische Wirkungsgrad der Brennstoffzellen bis zu Temperaturen von ca. 700°C deutlich über dem von konventionellen Verbrennungsmotoren. In der Praxis werden diese jedoch nicht erreicht und liegen bei Werten von 40-60%, was immer noch weit über den theoretisch erreichbaren Wirkungsgraden des Carnot-Prozesses liegt.

Es gibt allerdings mehrere Brennstoffzellenarten, welche nach Reaktanden, Elektrolyt und Betriebstemperatur unterschieden werden. Eine Übersicht ist in Tabelle 1 gegeben. Auf Grund der Betriebstemperaturen, der Elektrolyten und der Brenngase ergeben sich auch hier verschiedene Anwendungsgebiete für die verschiedenen Arten der Brennstoffzellen.

Tabelle 1: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellenarten.

Name	Elektrolyt	Mobiles Ion	Elektrodenreaktion	T[°C]
PEMFC	PEM	$H^+$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	50-120
			$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	
DMFC	PEM	$H^+$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$	60-80
			$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	
AFC	KOH (30%)	$OH^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	80-90
			$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	
PAFC	$H_3PO_4$	$H^+$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	200
			$Co + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	
			$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	
MCFC	$Li_2CO_3$	$CO_3^{2-}$	$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	650
	$K_2CO_3$		$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	
			$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	
SOFC	$ZrO_2 \ Y_2O_3$	$O^{2-}$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	850-1000
			$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	
			$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	
			$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	

---

Die verschiedenen Brennstoffzellentypen werden bezüglich der Betriebstemperaturen in Niedrig-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden. Die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), die alkalische Brennstoffzelle (AFC) und Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) werden dem Niedertemperaturbereich zugeordnet, welcher bis zu einer Betriebstemperatur von 100 °C reicht. Die AFC ist eine der ältesten Formen der Brennstoffzellen und wurde bereits in den 1930ern von F.T. Bacon zu einem funktionierenden System entwickelt, welches letztendlich im Apollo-Programm bei der Erkundung des Mondes zum Einsatz kam. Ein großer Nachteil der AFC liegt in der hohen CO<sub>2</sub>-Sensitivität, welche einen Einsatz von Umgebungsluft oder H<sub>2</sub> aus Reformat nicht möglich macht. Diesbezüglich ist die PEMFC toleranter, so dass der Betrieb mit Umgebungsluft keine Probleme bereitet. Die Polymerelektrolytmembran (PEM) der PEMFC ist charakteristisch für diese Art der Brennstoffzelle. Diese wurde zunächst für die Chlor-Alkali Industrie in den 1960ern von DuPont unter dem Markennamen Nafion entwickelt. Da die Protonenleitfähigkeit von der Befeuchtung der Membran abhängig ist, sind Betriebstemperaturen über 100 °C nicht möglich. Die PEMFC wurde erstmals im Zuge des Gemini Space Programms zur Systemreife entwickelt und wurde im Nachhinein von Ballard Power Systems weiterentwickelt. Diese brachten in den frühen 1990ern den Mark 5 Brennstoffzellenstack mit 5kW Leistung auf den Markt. Erst in jüngerer Zeit werden die Bestrebungen größer, Membranen zu entwickeln, welche bei Temperaturen über 100°C einsetzbar sind [10]. Die erhöhten Betriebstemperaturen versprechen höhere Leistungen zu erreichen, da Limitierungen durch Massentransporteffekte, wie z.B. das Fluten des Katalysators mit Flüssigwasser, nicht mehr auftreten. Am vielversprechendsten scheinen für diesen Zweck Membranen, welche auf Polybenzimidazol (PBI) sowie deren modifizierten Varianten basieren. Neben der PEMFC wird auch in der DMFC eine PEM verwendet, hier unterscheidet sich nur die Art des Brennstoffes. In einer DMFC wird ein Wasser/Methanol Gemisch in flüssigem Zustand in die Zelle eingeführt. Die Leistungsbereiche der Niedertemperaturbrennstoffzellen liegen bei maximal mehreren hundert kW. Für DMFC sind Leistungen im Bereich von 1 W bis 100 W und für die AFC im Bereich von 100 W bis zu 1 kW sinnvolle Einsatzgebiete. Die PEMFC bietet hingegen einen deutlich breiteren Leistungsbereich und kann für Anwendungen von 1 W bis zu einigen hundert kW eingesetzt werden [9].

Als Mitteltemperaturbrennstoffzelle ist die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) mit einer Betriebstemperatur von ca. 200 °C zu nennen. Diese ist bereits seit den 1990ern kommerziell erhältlich und wurde hauptsächlich durch UTC Fuel Cells Inc. vertrieben. Bis heute sind zahlreiche Blockheizkraftwerke mit Leistungen um die 200 kW weltweit in Betrieb.

Die Hochtemperaturbrennstoffzellen (*Solide Oxide Fuel Cell* (SOFC) und *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC)) zeigen sehr hohe Wirkungsgrade von ca. 45% und, bedingt durch ihre hohen Betriebstemperaturen (650-850 °C), eine große Toleranz gegenüber Katalysatorgiften wie Kohlenmonoxid. So kann z. B. Erdgas direkt in der



---

Zelle verwendet werden, da ein innerer Reformierungsprozess stattfindet. Da diese Zellen nicht so einfach an- und abgeschaltet werden können, sind sie eher für stationäre Anwendungen mit Leistungen von einigen kW bis in den MW-Bereich geeignet.

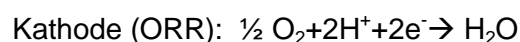
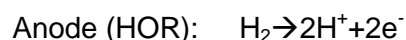
In diesem Kapitel wurden die Funktionsweisen der einzelnen Brennstoffzellentypen nur sehr rudimentär abgehandelt. Für weitere Informationen sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen.

## **2.3. Die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle**

In dieser Arbeit stehen die PEMFC und deren Komponenten im Fokus des Interesses. Daher wird im folgenden Abschnitt in größerer Tiefe auf diesen Typ Brennstoffzelle eingegangen und die grundlegende Funktionsweise beschrieben [9,14,18].

### **2.3.1. Funktionsweise und Komponenten**

Auf der Anode einer PEMFC wird Wasserstoff an der Katalysatorschicht unter Abgabe der Elektronen oxidiert (HOR=Hydrogen Oxidation Reaction). Durch die protonenleitende Membran können die Protonen zur Kathode diffundieren, wohingegen die Elektronen über den äußeren Stromkreis fließen müssen. Auf der Kathode wird Sauerstoff unter Aufnahme der Elektronen reduziert (ORR=Oxidation Reduction Reaction) und reagiert schließlich mit den Protonen zu Wasser.



Der schematische Ablauf der beiden Halbzellenreaktionen ist in Abbildung 2 dargestellt. Da die Gasversorgung der Zelle über dem tatsächlichen Verbrauch liegt, werden Wasserstoff und Sauerstoff auch wieder aus der Zelle ausgetragen. In einem Brennstoffzellensystem wird der überschüssige Wasserstoff rückgeführt und wieder in die Zelle eingeleitet. Das anfallende Produktwasser kann zur Befeuchtung der Reaktionsgase genutzt werden, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern.

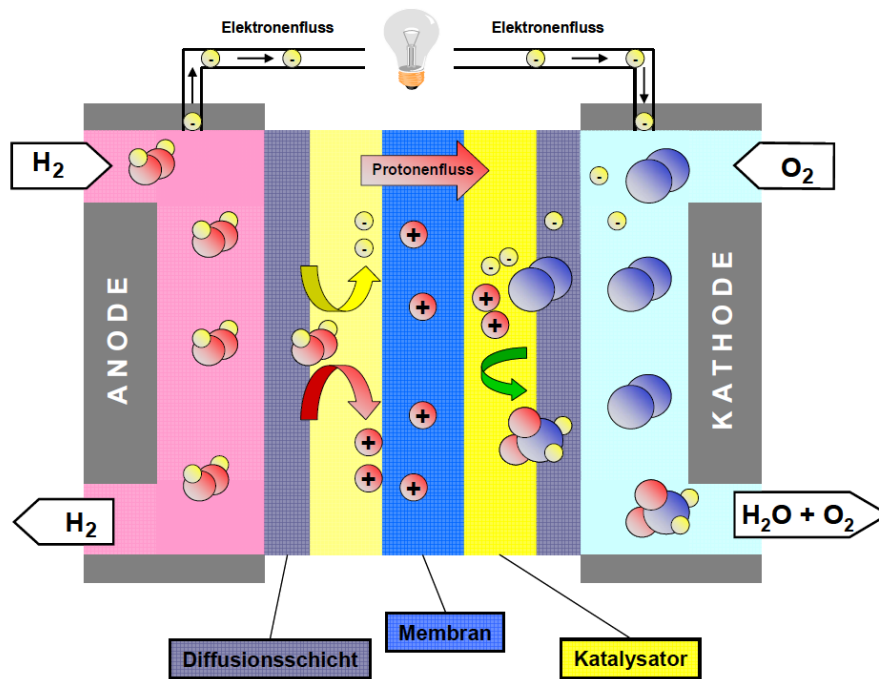


Abbildung 2: Prinzipielle Funktionsweise einer PEMFC

Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, ist eine PEMFC schichtweise und spiegelsymmetrisch für Anode und Kathode aufgebaut. In der Mitte der Zelle befindet sich die Polymerelektrolytmembran (PEM), welche diesem Brennstoffzellentyp den Namen verleiht. Im Allgemeinen wird heutzutage für Niedertemperaturbrennstoffzellen eine Nafion-Membran verwendet. Diese besteht aus sulfoniertem Polytetrafluorethylen (PTFE) und ist unter dem Handelsnamen Nafion<sup>®</sup> bekannt (Abbildung 3).

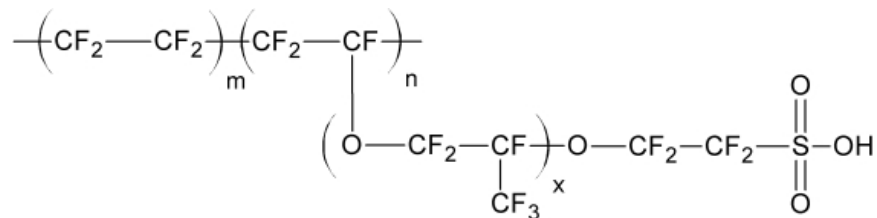


Abbildung 3. Chemische Strukturformel von Nafion<sup>®</sup>

Das Rückgrat aus PTFE verleiht der Membran eine hohe mechanische sowie chemische Beständigkeit. Dies erlaubt die Herstellung von sehr dünnen Membranen, wodurch sich der ohmsche Widerstand deutlich verringern lässt. Ihre Protonenleitfähigkeit erhält die Membran durch die hydrophilen Sulfonsäurekopfguppen. Hier lagern sich die Wassermoleküle an, wodurch sich ionische Cluster ausbilden. Mit steigender Befeuchtung quillt die Membran und es bilden sich durch weitere Separation der Sulfonsäuregruppen protonenleitfähige Kanäle aus [11]. Der prinzipielle Ablauf ist in Abbildung 4 dargestellt.

Auf die Membran wird meist eine Katalysatorschicht aufgetragen. In Kombination mit der Membran wird diese auch als Membranelektrodeneinheit (MEA= Membrane Electrode Assembly) oder Catalyst Coated Membrane (CCM) bezeichnet. Sie bildet

---

das Herz einer Brennstoffzelle, an der die beiden Halbzellenreaktionen stattfinden. Aufgabe der Katalysatorschicht ist es, möglichst viele Bereiche zu bieten, an denen die Reaktionsgase, Elektronen und Protonen an der sogenannten Dreiphasengrenze reagieren können. Als Elektrode wird hierzu meist Platin eingesetzt. Da jedoch nur die Oberfläche der Elektrodenmaterialien chemisch aktiv ist, ist es wichtig, möglichst große Oberflächen bei möglichst geringem Platin-Einsatz zu generieren. Diesbezüglich haben sich Platin-Nanopartikel durchgesetzt, welche zur Anbindung an einen elektronischen Leiter auf Rußpartikeln geträgert werden. Ziel der heutigen Forschung ist es, den Platineinsatz durch Substitution des Partikelinneren durch Nichtedelmetalle, sogenannte Platin-Core-Shell Partikel, zu reduzieren und die Reaktionsraten zu erhöhen [12]. Des Weiteren werden auch degradationsbeständigere Platinträger gesucht um, die Lebenszeit der Brennstoffzellen zu erhöhen. Damit die Protonen zur Elektrode gelangen, wird der Katalysatorschicht zusätzlich ein Ionomer zugefügt, was meist aus demselben Material wie die Membran besteht.

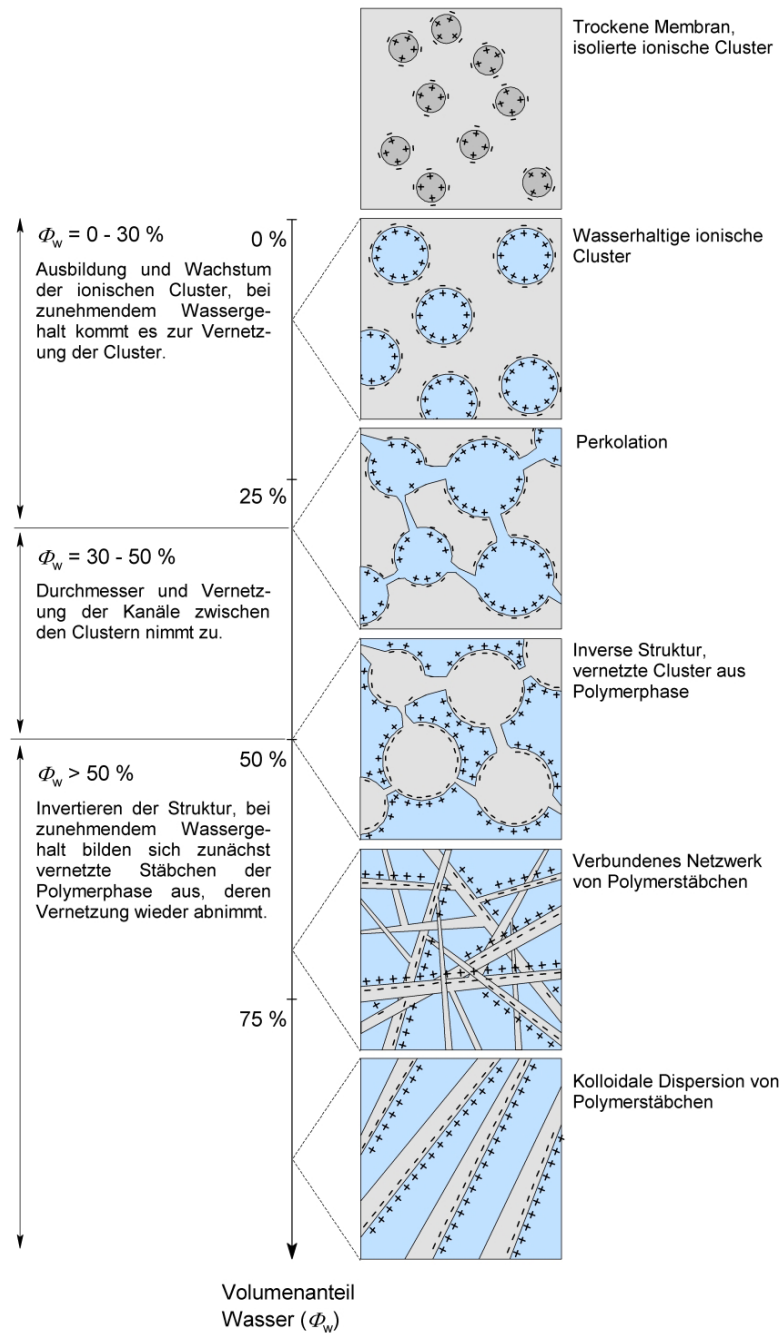


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Ausbildung protonenleitfähiger Kanäle in einer Nafion® Membran (nach [11]).

Zur homogenen Verteilung der Reaktionsgase an die CCM und für einen adäquaten Abtransport des Produktwassers wird auf die Katalysatorschicht eine GDL aufgelegt. Im späteren Teil dieser Arbeit soll auf diese Komponente der Brennstoffzelle und deren Aufgaben noch genauer eingegangen werden, da diese Hauptgegenstand dieser Arbeit ist. Aus diesem Grund wird die GDL an diesem Punkt nicht weiter beschrieben.

Abschließend liegen auf beiden Seiten der Brennstoffzelle die beiden Gasverteilerplatten (Flow-Fields) auf den GDL auf. Diese dienen zum einen dazu die Zelle abzudichten, aber auch, um das Gas durch die Zelle zu führen. Zu diesem Zweck sind in die Gasverteilerplatte Kanäle eingebracht, welche im Design stark variieren

können. Grundsätzlich werden drei Grundtypen unterschieden (Abbildung 5). Beim Geradverteiler werden die parallelen Kanäle gleichzeitig durchströmt. Dadurch entstehen keine Druckdifferenzen zwischen den einzelnen Kanälen und die Reaktionsgase werden nicht unter die Stege gedrückt. Der große Vorteil dieses Designs liegt in dem sehr guten Austrag kondensierten Wassers in den Kanälen. Den Gegenentwurf zum Geradverteiler stellt das *interdigitated* Flowfield dar. Die Kanäle enden immer in Taschen, so dass ein Durchfluss der Gase nur möglich ist, wenn diese unterhalb der Stege durchströmen. Auf diese Weise wird auch die elektrochemisch aktive Oberfläche unterhalb der Stege genutzt. Ein Austrag von Flüssigwasser gestaltet sich bei diesem Design jedoch schwierig. Als Kompromiss aus beiden Ansätzen hat sich das Mäander-Flowfield entwickelt. Durch die Serpentinform der Kanäle entsteht ein Differenzdruck zwischen den benachbarten Kanälen, so dass der Bereich unter den Stegen auch genutzt wird und ein Austrag des Flüssigwassers weiterhin möglich bleibt.

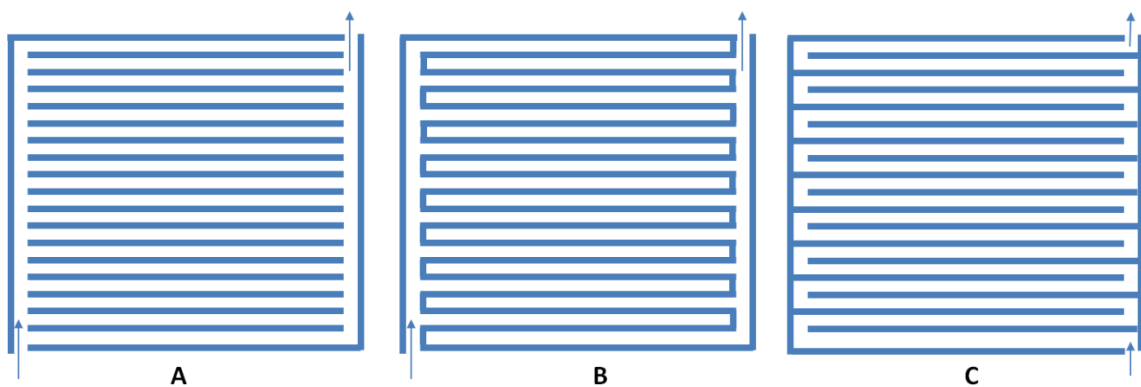


Abbildung 5: Die drei verschiedenen Grunddesigns der Gasverteilerplatten. A) Geradverteiler, B) *interdigitated* Flowfield (Unterbrochenes Flowfield), C) Mäander-Flowfield.

Werden mehrere Zellen hintereinander zu einem sogenannten Stack zusammengebaut, so wird das Flowfield zu einer Bipolarplatte (BPP), da sie auf der einen Seite als Anode fungiert und auf der anderen Seite als Kathode.

### 2.3.2. Verluste in der PEMFC

Die Leistung einer Brennstoffzelle wird im Allgemeinen durch eine Polarisationskurve beschrieben. Die korrespondierenden Spannungen werden in einer solchen Kennlinie über der Stromdichte aufgetragen. Ein typischer Verlauf einer solchen Kurve ist in Abbildung 6 dargestellt. Daraus ist klar zu erkennen, dass mit steigender Stromdichte weitere Spannungsverluste auftreten. Diese haben je nach Stromdichte unterschiedliche Ursachen und sollen im Folgenden erläutert werden.

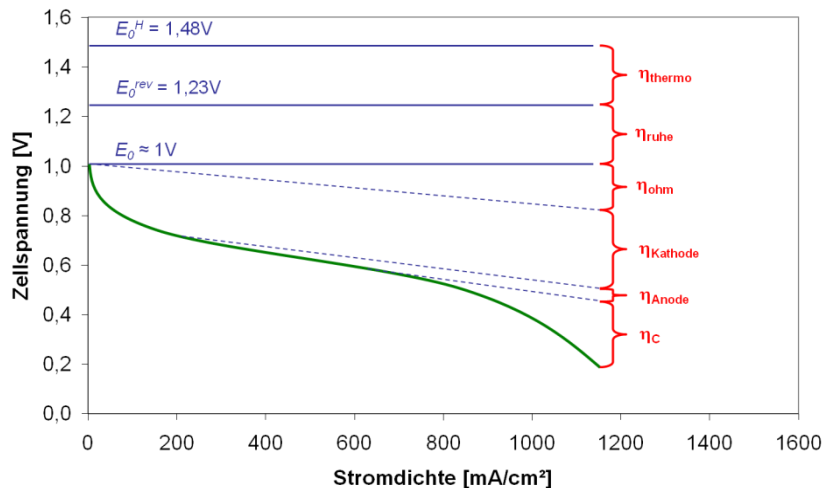


Abbildung 6: Typischer Verlauf einer Polarisationskurve [13].

### Thermodynamisch bedingte Verluste ( $\eta_{thermo}$ )

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, ist die theoretische Spannung  $E_0^H$  ohne Berücksichtigung der Verlustwärme nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht zu erreichen. Dies ist in Abbildung 6 durch die Spannungssenkung von 1,48 V auf die theoretisch erreichbare, reversible Spannung ( $E_0^{rev}$ ) von 1,23 V zu erkennen.

### Technisch bedingte Verluste ( $\eta_{ruhe}$ )

Da die Membran kein idealer Isolator ist, kommt es sowohl zur Diffusion geringer Anteile von Sauerstoff bzw. Wasserstoff durch die Membran (Crossover) als auch zu einem Elektronenfluss. Dadurch entsteht ein Mischpotential, welches ca. 200 mV geringer ist als das theoretisch erreichbare, reversible Ruhepotential ( $E_0^{rev}$ ).

### Durchtrittsüberspannung ( $\eta_{Kathode}$ , $\eta_{Anode}$ )

Der in Kapitel 2 hergeleitete Wirkungsgrad ist für Gleichgewichtsbedingungen berechnet, d.h. im stromlosen Fall. Im chemischen Ungleichgewicht, d.h. bei Stromfluss, treten zusätzliche Verluste auf, welche als starker Spannungsabfall bei kleinen Stromdichten ( $i < 200 \text{ mA/cm}^2$ ) in der Polarisationskurve zu erkennen sind. Diese sind durch die Elektrokinetik an der Elektrodenoberfläche bedingt und werden als *Durchtrittsüberspannung* bezeichnet ( $\eta_{Kathode}$ ,  $\eta_{Anode}$ ) [8]. Diese ist in erster Linie von der Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze zwischen Elektronenleiter zu Ionenleiter bestimmt. Hierbei spielen die Art der beteiligten Spezies sowie die Eigenschaften des Katalysators eine große Rolle. Diese Verluste werden in der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung [8]) mit berücksichtigt. Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der Stromdichte ( $i$ ) in Abhängigkeit der angelegten Spannung für alle elektrochemischen Zellen. Für nähere Information zur Herleitung sei hier auf folgende Literatur verwiesen [8,14].

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{-n\alpha F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) \right] \quad [8]$$

$\alpha$  beschreibt die Reaktionssymmetrie und liegt zwischen 0 und 1. Befindet sich die Zelle im Gleichgewicht, d. h. es fließt kein Strom, so sind die Umsatzraten der Redoxreaktion in beide Richtungen gleich. Diese Stromdichte wird als Austauschstromdichte ( $i_0$ ) bezeichnet und dient als Kenngröße für die Katalysatoraktivität. Die Durchtrittsüberspannung ergibt sich aus der Differenz der Ruhespannung ( $E_0$ ) und der tatsächlich herrschenden Zellspannung ( $E$ ).

$$\eta_{Kathode/Anode} = E - E_0^{rev} \quad [9]$$

Im Falle einer positiven Überspannung wird die elektrochemische Zelle als Elektrolyseur betrieben, bei negativer Spannung als galvanische Zelle. Im ersten Fall dominiert die Oxidation, welche durch den rechten Term der Gleichung [8] beschrieben wird. Wird die Zelle jedoch als galvanische Zelle betrieben, so dominiert der linke Term, welcher die Reduktionsreaktion beschreibt. In einer Brennstoffzelle ist dies für die Kathode der Fall, an der die ORR stattfindet. Da hier die deutlich größeren Überspannungen im Vergleich zur Anode zu finden sind, ist es ausreichend eine Brennstoffzelle durch den linken Term zu beschreiben und den rechten Term zu vernachlässigen. Daraus folgt für die weitere Beschreibung

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{-n\alpha F\eta}{RT}\right) \right] \quad [10]$$

Die kinetisch bedingten Spannungsverluste in Abhängigkeit der Stromdichte ( $i$ ) werden in der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung [8]) berücksichtigt. Da in einer Brennstoffzelle die Anodenreaktion (HOR) um ein Vielfaches schneller abläuft als die Kathodenreaktion (ORR), wird der kinetisch bedingte Spannungsverlust durch die Kathode dominiert ( $\eta_{Kathode} \gg \eta_{Anode}$ ).

### Ohmsche Verluste ( $\eta_{Ohm}$ )

Die ohmschen Verluste setzen sich aus den Widerständen der einzelnen Komponenten zusammen, welche zum Teil ein dynamisches Verhalten aufweisen. Die ohmschen Widerstände der BPP ( $\eta_{BPP}$ ), der GDL ( $\eta_{GDL}$ ) und der elektrischen Peripherie ( $\eta_{Peri}$ ) der Zelle können als konstant betrachtet werden. Die Kontaktwiderstände zwischen GDL und BPP ( $\eta_{GDL/BPP}$ ) sowie zwischen GDL und CCM ( $\eta_{GDL/CCM}$ ) sind naturgemäß von der herrschenden Flächenpressung abhängig. Diese kann durch ein Schwellen und Schrumpfen der Membran je nach Betriebspunkt und -bedingung variieren. Des Weiteren ist der Widerstand der ionenleitenden Membran ( $\eta_{Mem}$ ) zu den dynamischen Widerständen zu zählen. Dieser ist stark von der Befeuchtung der Membran abhängig, so dass dieser zum einen von der relativen Feuchte der

---

Reaktionsgase sowie von der Stromdichte bestimmt wird. Der gesamte ohmsche Widerstand setzt sich somit aus der Summe der Einzelwiderstände zusammen:

$$\eta_{ohm} = \eta_{Peri} + \eta_{BPP} + \eta_{GDL/BPP} + \eta_{GDL} + \eta_{GDL/CCM} + \eta_{Mem} \quad [11]$$

In der Polarisationskurve ist der ohmsche Bereich bei mittleren Stromdichten zu erkennen ( $200 > i < 700 \text{ mA/cm}^2$ ), in dem die Kennlinie einen linearen Verlauf beschreibt.

### Diffusionsüberspannung ( $\eta_c$ )

Im Bereich hoher Stromdichten ( $>700 \text{ mA/cm}^2$ ) fällt die Spannung steil ab. Durch den schnellen Stoffumsatz an der Elektrodenoberfläche sinkt die Konzentration der beteiligten Spezies. Der Stofftransport der Reaktanden an die Elektrode ist durch die Brownsche-Molekularbewegung bedingt (Diffusion), so dass die Potentialabhängigkeit durch die Nernstsche-Gleichung beschrieben (Gleichung [12]) werden kann. Die Spannung ist abhängig von der Konzentration an der Elektrodenoberfläche ( $c^s$ ) in Bezug zu der konstanten Konzentration in weiterer Entfernung der Elektrodenoberfläche ( $c^o$ ).

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{c^s}{c^o} \right) \quad [12]$$

Dieser Effekt kann durch das entstehende Produktwasser, welches zum einen die Poren der GDL blockiert und zum anderen den Katalysator bedecken kann, deutlich verstärkt werden. Fällt die Polarisationskurve senkrecht ab, so ist kein höherer Strom bei sinkender Spannung zu erreichen und man spricht von der Grenzstromdichte.

Die zuvor beschriebenen Verluste sind von unterschiedlichen Komponenten der Brennstoffzelle abhängig. Da sich diese Arbeit mit der GDL einer Brennstoffzelle beschäftigt, sind die ohmschen und die durch Massentransport bedingten Verluste von besonderer Bedeutung für diese Arbeit. Die ohmschen Verluste können durch den Herstellungsprozess, d. h. durch die Fasereigenschaften und die Dichte der GDL, direkt beeinflusst werden. Die Transporteigenschaften können ebenfalls durch entsprechende Imprägnierungen und Beschichtungen der GDL eingestellt werden. Aus diesem Grund soll im folgenden Kapitel die GDL näher betrachtet werden.



---

### 3. Die Gasdiffusionsschicht (GDL)

---

Wie in Kapitel 2.3.1 erwähnt, liegt die GDL zwischen der BPP und der CCM. Durch die Kanalstruktur der BPP sind die Reaktionsgase nicht homogen in der Zelle verteilt. Die GDL dient hier als Puffer, um die Reaktionsgase gleichmäßiger an die Katalysatorschicht zu verteilen, so dass die gesamte aktive Katalysatorfläche genutzt werden kann. Eine weitere Aufgabe der GDL stellt der Wasserhaushalt der Zelle dar, d.h. die GDL muss anfallendes Produktwasser von der CCM abtransportieren, um das Fluten der CCM zu verhindern. Unter Fluten versteht man das Auskondensieren von Wasser an der CCM, vor allem auf der Kathode. Durch das Flüssigwasser wird der Katalysator bedeckt, wodurch eine weitere ORR an der Kathode verhindert wird. Zeitgleich darf jedoch nicht so viel Wasser von der CCM abtransportiert werden, dass die Membran austrocknen könnte. Dies würde in deutlich höheren Membranwiderständen und somit in einer verschlechterten Zelleistung resultieren. Neben den genannten Aufgaben des Stofftransportes dient die GDL auch zur flächigen elektrischen und thermischen Kontaktierung zwischen BPP und CCM. Zum einen müssen die Elektronen von der Anode zur BPP abgeleitet werden, zum anderen auf der Kathode von der BPP zur CCM. Hierzu ist eine sehr hohe Leitfähigkeit der GDL in alle Richtungen unabdingbar. Die thermische Leitfähigkeit ist von großer Bedeutung, um auf Grund der exothermen Reaktion anfallende Wärme von der CCM wegzuleiten. Würde die Temperatur an der CCM zu stark ansteigen, so könnte die Membran austrocknen und es würde wiederum zu erhöhten Membranwiderständen und im schlimmsten Fall zum Durchbrennen der Membran kommen. Die vier Hauptaufgaben der GDL sind nochmals graphisch in Abbildung 7 dargestellt. Neben den auf die Reaktion bezogenen Eigenschaften muss die GDL auch Bauteiltoleranzen ausgleichen können, da heutige Stacks bis zu 300 Einzelzellen beinhalten können. Zu diesem Zweck ist es notwendig, dass die GDL zu einem gewissen Maße kompressibel ist.

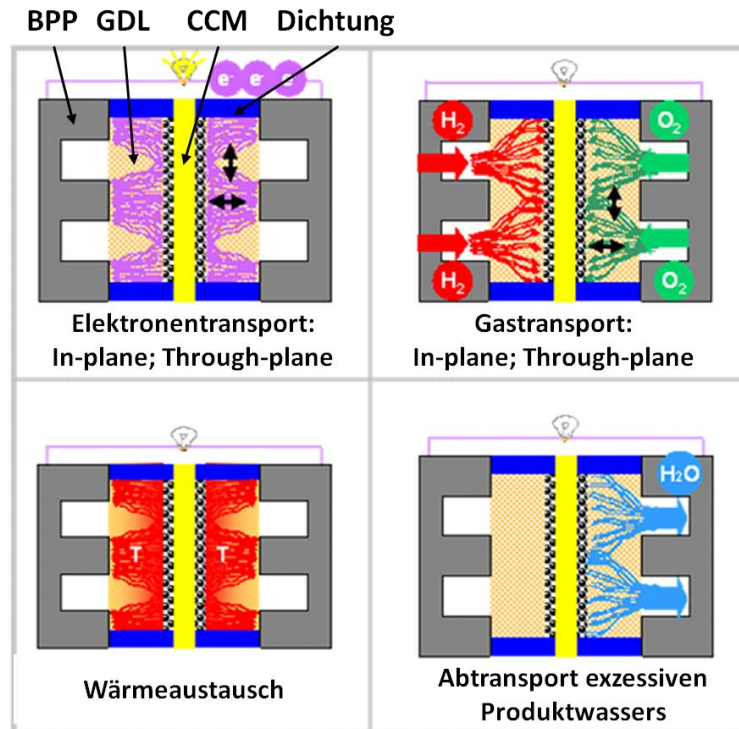


Abbildung 7: Schematische Darstellung der vier Aufgaben der GDL. Elektrische Leitfähigkeit (oben links), Gastransport (oben rechts), Wärmeaustausch (unten links), Wasserabtransport (unten rechts).

Im Allgemeinen bestehen GDL aus Kohlenfasern. Es gibt jedoch auch Ansätze, die auf anderen Materialien basieren [15–17], welche in dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet werden. Die GDL kann weiterhin in zwei Bereiche, das Substrat und die mikroporöse Schicht (MPL), unterschieden werden (Abbildung 8). Das Substrat ist eher grobporig und besteht aus den Kohlenstofffasern, welche ggf. noch weiter durch entsprechende Imprägnierungen veredelt werden können. Die MPL besteht aus einem Ruß/PTFE Gemisch, dessen Porengröße in etwa eine Größenordnung kleiner als die des Substrates ist.

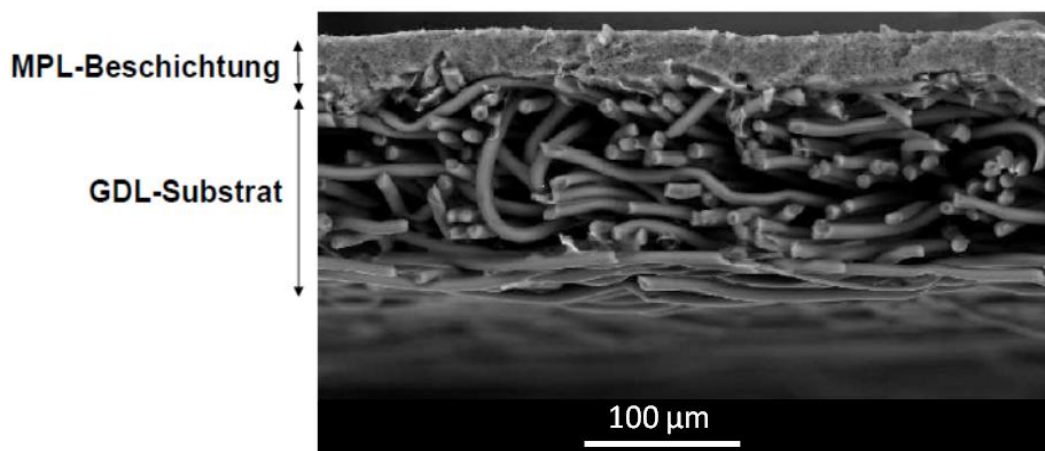


Abbildung 8: REM-Aufnahme eines Querschnittes einer GDL [13]. Im oberen Bereich ist die feinporige MPL-Beschichtung zu erkennen. Darunter liegt das GDL-Substrat bestehend aus Kohlenstofffasern.

Im folgenden Kapitel soll auf die verschiedenen Herstellungsverfahren des GDL Substrates sowie auf die Veredelungsprozesse (Finishing), welche das Imprägnieren und das Beschichten der GDL beinhalten, eingegangen werden.

### 3.1. GDL-Substratherstellung

Die auf Karbonfasern basierenden GDL werden heute zumeist aus Polyacrylnitril (PAN) hergestellt, da dieser Rohstoff preisliche Vorteile zu bieten hat und auch maßgebend bezüglich Steifigkeit, Zugfestigkeit und Gewicht ist [18]. Alternativ können Karbonfasern auch aus Pech hergestellt werden, wobei entweder die physikalischen Eigenschaften den auf PAN basierenden Fasern weit unterlegen sind, oder aber der Preis für höherwertige Ausgangsstoffe wirtschaftlich nicht interessant ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur GDL betrachtet, die auf PAN-Fasern basieren. Grundsätzlich durchlaufen alle GDL die Prozessschritte der Faserherstellung, der Faserlegung, der Faserverfestigung, der Karbonisierung oder Graphitisierung und zuletzt der Veredelung (Abbildung 9).

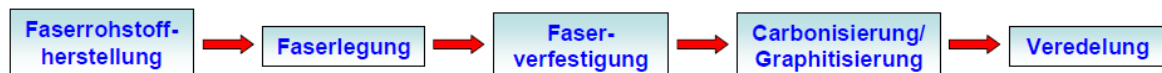


Abbildung 9: Prozesskette zur Herstellung von GDL für PEMFC auf Basis von Karbonfasern. [13]

Dies ist der gemeinsame Ausgangspunkt für die drei zu unterscheidenden GDL-Grundtypen Papier, Gewebe und Vliesstoff, welche durch die genaue Ausprägung der einzelnen Prozessschritte unterschieden werden können. Die drei GDL-Grundtypen sind in Abbildung 10 vergleichend dargestellt.

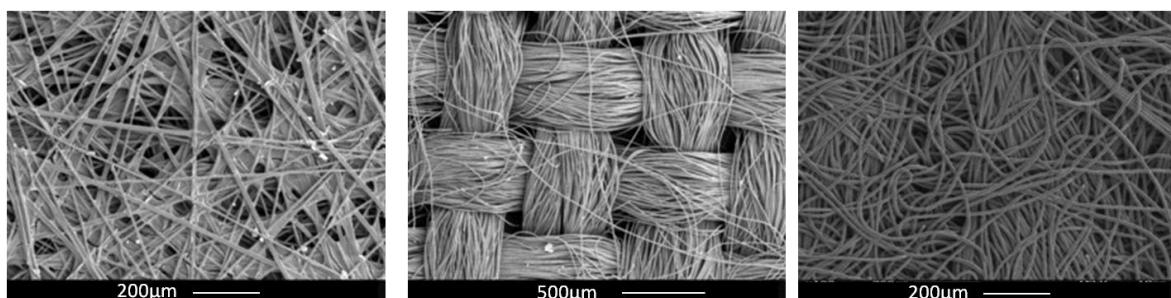


Abbildung 10: Die drei auf Karbonfasern basierenden GDL-Grundtypen: Papier (links), Gewebe (mitte) und Vliesstoff (rechts).

Die polymerisierten PAN-Fasern werden durch eine Luftatmosphäre bei ca. 230 °C oxidativ stabilisiert (PAN<sub>OX</sub>). Dadurch verlieren die Fasern ihre thermischen Eigenschaften und werden robust gegenüber weiteren thermischen Prozessschritten. Für Karbonfaserpapiere werden die Fasern in einem weiteren Schritt unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre karbonisiert (1200-1350°C) und danach in einer Suspension mit ca. 5-15 % Binderanteil aufgeschwemmt und nass abgelegt. Ab diesem Prozessschritt wird unterschieden, ob das Papier mit Harz oder mit einem Kohlenstoff-PTFE-Gemisch imprägniert wird. In ersterer Variante wird vorzugsweise Phenolharz auf Grund seines

---

hohen Kohlenstoffgehaltes (50%) verwendet. Nachdem das Papier imprägniert wurde, kann es entsprechend der Zieldicke und –dicke kalandriert werden, wobei das Harz vernetzt. In einem letzten Schritt wird das Papier unter inerter Atmosphäre bei Temperaturen größer 2000 °C graphitisiert. Dabei steigt die Leitfähigkeit der Fasern aufgrund der Transformation von der amorphen Kohlenstoffstruktur zur hexagonalen Schichtstruktur des Graphites. In den gesamten Prozessschritten verlieren die Fasern zwischen 30-40 % ihres Gewichts und der durchschnittliche Faserdurchmesser sinkt von 12-14 µm auf 6,5 µm. Der gesamte Graphitisierungsprozess erfolgt normalerweise blattweise, was für industrielle Anwendungen aus Kostengründen nicht von Vorteil ist. Wird das Papier jedoch, wie erwähnt, mit einem Kohlenstoff-PTFE-Gemisch imprägniert, so fällt der kostenintensive Graphitisierungsschritt weg und wird durch einen Sinterschritt ersetzt. Dieser Prozessschritt lässt sich bei deutlich geringeren Temperaturen durchführen und kann auch in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden, was folglich deutlich geringere Fertigungskosten bedeutet. Bei Karbonfasergeweben werden die stabilisierten PAN-Fasern zunächst zu einem Garn verarbeitet, um dann zu einem gewobenen Flächengebilde weiter verarbeitet zu werden. Das Gewebe wird dann bei Temperaturen >1600°C unter Vakuum graphitisiert. Gewebe benötigen keine weiteren Binder, da die mechanische Festigkeit aus der Gewebestruktur herrührt. Der gesamte Prozess ist kontinuierlich umsetzbar, was wirtschaftliche Vorteile mit sich bringt. Als letzter Grundtyp sind die Vliesstoffe zu erwähnen, welche einen Mittelweg der beiden zuvor genannten Grundtypen darstellen. Grundsätzlich wird hier noch unterschieden, zu welchem Zeitpunkt im Gesamtprozess die oxidative Stabilisierung stattfindet. Wird zu Beginn stabilisiert, so folgt darauf die Faserablegung zu einem ungebundenen Flor, in dem die Fasern durch das Krempeln bereits eine Ausrichtung in Maschinenrichtung erhalten haben. Im nächsten Schritt wird der Flor zu einem Vlies verfestigt. Es gibt verschiedene Verfestigungstechniken, zum einen mechanische Ansätze, wie die Wasserstrahlverfestigung, Vernadelung und das Nähwirken. Der Flor kann jedoch auch durch chemische Binder verfestigt werden. Dies kann anhand von Imprägnierungen und Beschichtungen geschehen [19]. Vor der Karbonisierung wird das PANOX Vlies kalandriert, um gewünschte Zieldicken zu erreichen. In der alternativen Prozessroute wird das Vlies erst nach der Verfestigung oxidativ stabilisiert, gefolgt von der Karbonisierung. In weiterführenden Schritten kann eine weitere Kohlenstoffimprägnierung und Graphitisierung erfolgen. Die möglichen Verfahrenswege zur Herstellung einer Karbonfaser-GDL sind nochmals in Abbildung 11 dargestellt.

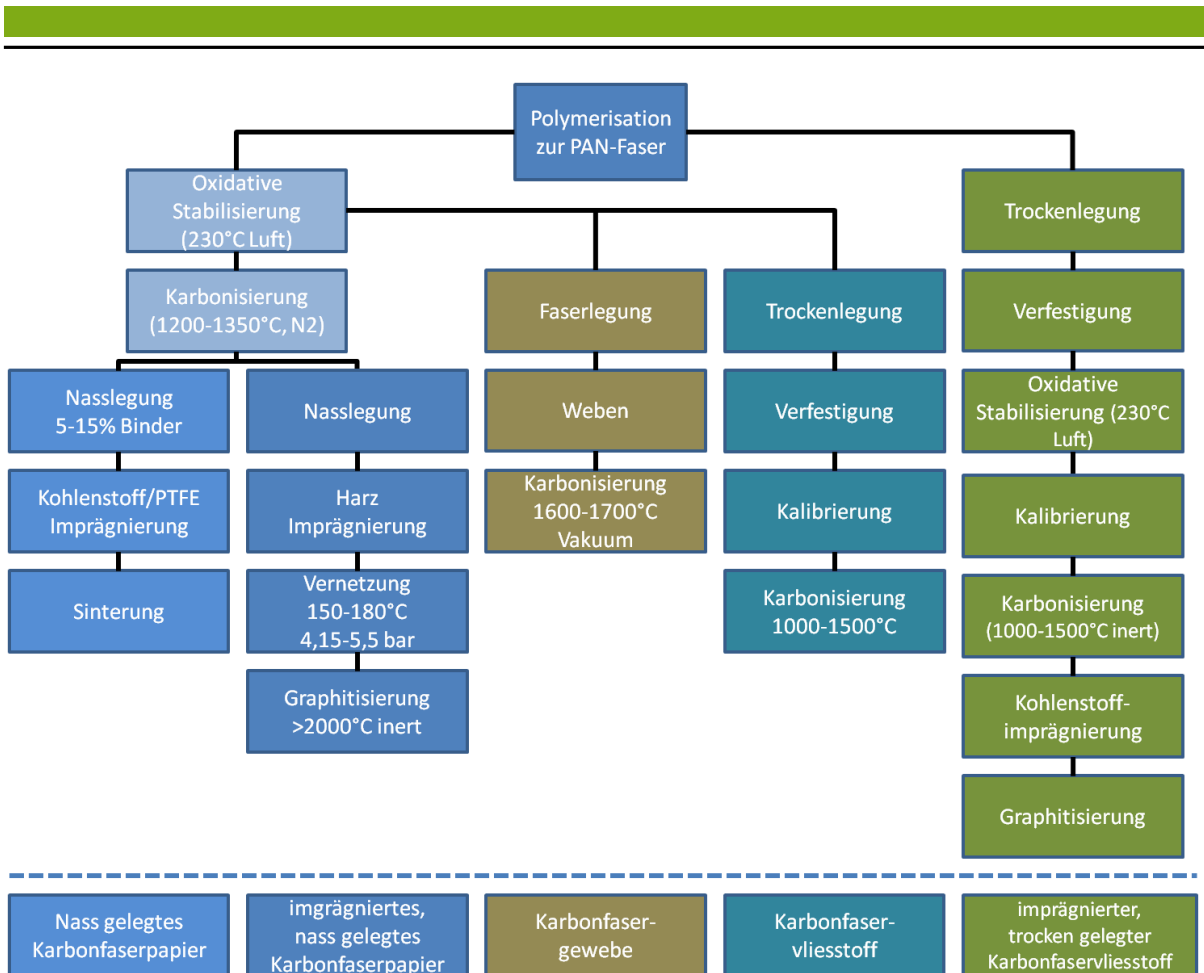


Abbildung 11: Verschiedene Prozessrouten zur Herstellung von Karbonfaserpapieren, Karbonfasergeweben und Karbonfaservliesen (nach [18]).

## 3.2. GDL-Veredelung (Finishing)

### 3.2.1. Imprägnierung

Da die GDL auch für die Regulierung des Wasserhaushaltes verwendet wird, wird das GDL-Substrat im Allgemeinen zur Hydrophobierung weiter behandelt. In den meisten Fällen kommt hierzu PTFE zum Einsatz. Dieses kann jedoch auch mit Ruß gemischt werden, um eine verbesserte Leitfähigkeit zu erreichen. Je nach Anwendung kann die Abmischung variieren. Die Dispersion, im Allgemeinen als Ausrüstung bezeichnet, kann durch verschiedene Methoden in das Substrat eingebracht werden. Entweder wird das Substrat in eine Ruß/PTFE Dispersion getaucht oder von außen auf das Substrat aufgesprüht. Ersteres bewirkt eine tiefere Durchdringung des Materials, so dass die Tinte gleichmäßig im gesamten Substrat verteilt ist, wohingegen beim Sprühen nur ein geringes Eindringen der Tinte in das Substrat stattfindet. Nach der Imprägnierung werden alle Zusatzstoffe bei Temperaturen um 350°C abgeschieden und das PTFE gesintert. Der Ablauf des Trocknens hat einen großen Einfluss auf die spätere PTFE-Verteilung im GDL-Querschnitt [18]. Wird die GDL sehr schnell und konvektiv getrocknet, so reißt das Flüssigwasser PTFE-Partikel mit sich, folglich konzentriert sich das PTFE an den GDL-Oberflächen. Bei langsamer, diffusiver Trocknung findet dieser Effekt nicht statt und eine deutlich homogenere PTFE-

---

Verteilung im GDL-Querschnitt ist zu beobachten. Der Gewichtsanteil der Imprägnierung wirkt sich auch auf die Porosität der GDL aus und somit auch wieder auf den Stofftransport. Die genaue Ausrüstung, Zusammensetzung und Gewicht, muss je nach Betriebsbedingungen und Leistungsbereich angepasst werden. Es zeigt sich jedoch, dass die Ausrüstungsgewichte im Allgemeinen bei ca. 10-40 Gew.% liegen [20–22].

### **3.2.2. Beschichtung**

Neben der Imprägnierung des GDL-Substrates wird häufig auch eine MPL auf das GDL-Substrat aufgetragen[13,23–25]. Die Beschichtung besteht zumeist aus einer Ruß/PTFE Paste, wobei das Verhältnis zur Anpassung der Hydrophobizität variiert werden kann. Die MPL dient zur Erhöhung der Kontaktfläche zwischen GDL und CCM und verspricht damit einen verbesserten Wasserhaushalt [26]. Des Weiteren schützt die MPL die Membran, die heute bis zu 18 µm dünn sein kann, vor Beschädigungen durch herausstehende Fasern des GDL-Substrates. Die Porengröße der MPL liegt zwischen 50 und 500 nm deutlich unter derer des GDL Substrates (1-30 µm)[18]. Zur Aufbringung der MPL gibt es verschiedene Methoden wie Walzenauftragsysteme, Pulverbeschichtungen und Rakelbeschichtungen [27]. Hierbei ist die Zusammensetzung der Dispersion ausschlaggebend für die MPL-Eigenschaft und muss je nach Anwendung maßgeschneidert werden. Nach dem Auftrag wird die GDL langsam getrocknet, um Spannungsrisse in der MPL zu vermeiden. Nachdem der Großteil der Flüssigkeit thermisch ausgetrieben wurde, wird die MPL bei Temperaturen >340 C° gesintert, um die organischen Additive, wie Dispergiermittel und Verdicker, auszutreiben und das PTFE zu sintern.

### **3.3. GDL-Charakterisierung**

Im Allgemeinen wird die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle durch eine UI-Kennlinie beschrieben. Da sich die einzelnen Effekte, wie elektrische und thermische Widerstände und Massentransporteffekte, überlagern und sich somit nicht verlässlich differenzieren lassen, ist es unerlässlich die einzelnen Komponenten auch ex-situ zu charakterisieren. Ziel der ex-situ Charakterisierung ist es, eine direkte Korrelation zwischen in-situ Leistung und Materialeigenschaften herstellen zu können. Diesbezüglich sind in der Vergangenheit auch viele Modelle entwickelt worden, ein eindeutiges Ergebnis liefern diese jedoch noch nicht. Die elektrischen Eigenschaften sind recht einfach mit der Zelleistung zu korrelieren, wohingegen eine eindeutige Darstellung der Massentransportphänomene sehr komplex und fehlerbehaftet sein kann. Nichtsdestoweniger ist es für Forschung und Entwicklung sowie für ein sicheres Qualitätsmanagement unabdingbar, die einzelnen Komponenten klar zu charakterisieren. Im Folgenden sollen die wichtigsten Kenngrößen beschrieben werden, mit denen GDL heute charakterisiert werden. Neben der Aufteilung in in-situ und ex-situ Methoden lassen sich die ex-situ Methoden in folgende Kategorien unterscheiden:



- Elektrisch/thermische Eigenschaften
- Mechanische Eigenschaften
- Strukturelle Eigenschaften
- Stofftransporteigenschaften

### 3.3.1. Elektrische und thermische Eigenschaften

Die elektrischen Widerstände der auf Kohlenstofffasern basierenden GDL sind auf Grund der Herstellprozesse orthotrop. Man unterscheidet zwischen den In-Plane (IP) Eigenschaften und den Through-Plane (TP) Eigenschaften (Abbildung 12). Die IP-Eigenschaften beziehen sich auf die Ebene parallel zur GDL (xy-Ebene), wohingegen sich die TP-Eigenschaften auf die senkrecht zur GDL stehende Richtung beziehen (z-Richtung).

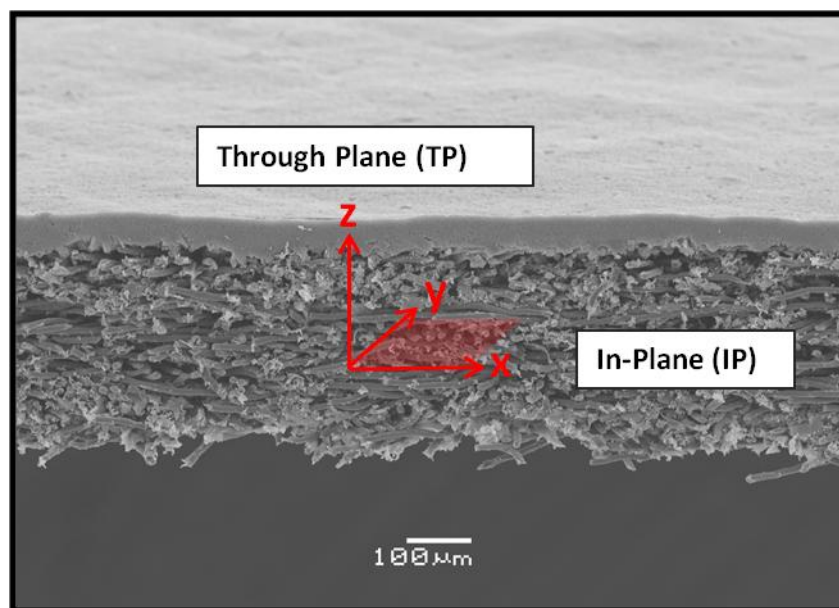


Abbildung 12: Darstellung der through plane (TP) und in plane (IP) Richtungen in einer GDL.

Die IP-Widerstände sind hauptsächlich durch die Fasereigenschaften bestimmt und unterscheiden sich in der Maschinenrichtung, sofern eine vorhanden ist [18]. Des Weiteren können die Fasern je nach Karbonisierungsgrad, Dichte und Dicke höhere oder niedrigere Widerstände aufweisen. Im Gegensatz zum TP-Widerstand ist der IP-Widerstand nicht von der GDL-Kompression abhängig und verhält sich linear zur Änderung des Gewichtes bzw. zur Fasermenge [28]. Der IP-Widerstand wird im Allgemeinen durch eine 4-Punktmessung ermittelt und als Flächenwiderstand ( $\Omega/\text{sq}$ ) angegeben. Dieser ist unabhängig von der Probengeometrie und beschreibt den Widerstand zwischen zwei Kanten eines Quadrates. Er wird aus dem spezifischen Widerstand abgeleitet.

$$R_{IP} = \frac{\rho_{xy} L}{wd} \quad [13]$$

$R_{IP}$  ist der gemessene Widerstand in der xy-Ebene,  $\rho_{xy}$  ist der spezifische Widerstand in der xy-Ebene und  $L$  und  $w$  sind die Länge und Breite des Probenkörpers. Der Flächenwiderstand wird durch die Normierung der Geometrie des Probenkörpers berechnet. Hierzu wird  $n$  als  $L/w$  eingeführt.

$$R_{IP/sq} = \frac{R_{IP}}{n} = \frac{\rho_{xy}}{d} \quad [14]$$

$R_{IP/sq}$  ist der Flächenwiderstand und ist bei konstanter Dichte umgekehrt proportional zur Probendicke (Gleichung [14]). Je nach GDL-Typ variieren die Flächenwiderstände zwischen 0,3 und 0,9  $\Omega/sq.$ , bzw. die spezifischen Widerstände zwischen 0,0044 und 0,0065  $\Omega cm$ .

Der TP-Widerstand ist deutlich stärker von der Kompression abhängig, da die Fasern hauptsächlich in der xy-Ebene orientiert sind und nur ein geringerer z-Anteil vorhanden ist. Der elektrische Kontakt wird somit hauptsächlich durch Faser/Faser Kontakte oder Binderpunkte hergestellt. Im Allgemeinen werden die TP-Widerstände immer in Abhängigkeit des Druckes gemessen. Zu diesem Zweck wird die GDL zwischen zwei Platten eingeklemmt und bei variierendem Druck durch eine 2-Punkt und 4-Punkt Messung charakterisiert. Der Gesamtwiderstand setzt sich aus den beiden Kontaktwiderständen zwischen GDL und Messelektrode ( $R_{kont}$ ) und dem Volumenwiderstand ( $R_{vol}$ ) zusammen.

$$R_{TP/el.ges.} = R_{el.vol.} + 2R_{el.kont.} \quad [15]$$

In Abbildung 13 sind die einzelnen TP-Widerstände einer GDL in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Es ist zu sehen, dass sowohl der Kontaktwiderstand als auch der Volumenwiderstand einen umgekehrt proportionalen Verlauf zeigen. Bei geringeren Drücken (<15 bar) wird der Kontaktwiderstand jedoch dominant. Typische spezifische Widerstände für unausgerüstete GDL-Substrate liegen bei ca. 0,07 bis 0,15  $\Omega cm$ , was etwa eine Größenordnung größer ist als der IP-Widerstand. Des Weiteren ist anzumerken, dass der Volumenwiderstand einen Maximalwert besitzt, der Kontaktwiderstand jedoch beim Ablösen der Elektroden gegen unendlich geht.



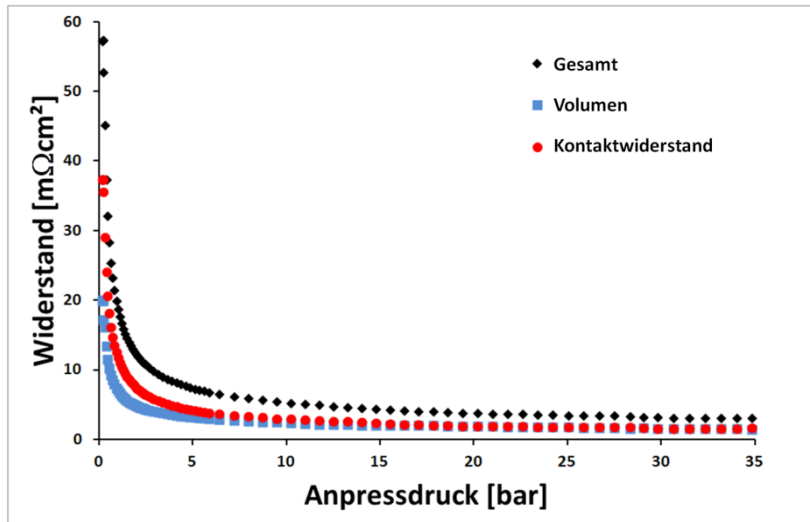


Abbildung 13: Verlauf der TP-Widerstände in Abhängigkeit des Druckes. Gesamtwiderstand (schwarz), Volumenwiderstand (blau), Kontaktwiderstand (rot).

Wird eine MPL auf das GDL-Substrat aufgebracht, so erhöht sich der Gesamtwiderstand, da die Leitfähigkeit der MPL auf Grund der Beimischung von PTFE schlechter als die der reinen Karbonfaser ist. Dies wird bezüglich der Zelleistung jedoch durch die vergrößerte Kontaktfläche zur CCM und den optimierten Wasserhaushalt deutlich kompensiert. Des Weiteren ist der Kontaktwiderstand auch abhängig von dem darunter liegenden GDL-Substrat, wie Swamy *et. al.* zeigen konnten [29,30]. Weichere GDL-Substrate bewirken durch ihre bessere Anpassungsfähigkeit an den Untergrund einen deutlich besseren Kontaktwiderstand als sehr steife Substratmaterialien.

Die thermischen Eigenschaften einer GDL verhalten sich zum größten Teil analog zu den elektrischen Eigenschaften. Zur Bestimmung der thermischen Widerstände gibt es verschiedene Methoden. Die am häufigsten verwendete ist jedoch die Guarded-Heat-Plate Methode [31]. Bei dieser Messung werden die GDL-Proben zwischen zwei definierten Metall- oder Graphitblöcken eingeklemmt. Auf der unteren Seite befindet sich die Wärmequelle und auf der oberen Seite die Wärmesenke. Der Temperaturverlauf wird anhand von je zwei Temperaturfühlern je Block aufgezeichnet. Die Wärmeleistung ( $Q$ ) kann dann anhand des Fourierschen-Gesetzes berechnet werden (Gleichung [16]).

$$Q = -kA \frac{dT}{dz} \quad [16]$$

Die Wärmeleitfähigkeit der definierten Blöcke ist  $k$  und  $A$  die Fläche des Querschnittes. Der thermische Widerstand kann dann analog zum elektrischen Widerstand berechnet werden (Gleichung [17]).

$$R_{TP/th.ges.} = R_{th.vol.} + 2R_{th.kont.} \quad [17]$$

Um den thermischen Kontaktwiderstand ( $R_{th.kont.}$ ) und den thermischen Volumenwiderstand ( $R_{th.vol.}$ ) voneinander differenzieren zu können, müssen zwei Messungen mit unterschiedlich dicken Materialien durchgeführt werden. Bei der Annahme, dass  $R_{th.kont.}$  für beide Messungen gleich ist, kann die Wärmeleitfähigkeit der GDL aus der Differenz der beiden Messungen errechnet werden (Gleichung [18]).

$$k_{eff} = \frac{d_1}{R_{TP/th.ges.1} A} = \frac{d_2}{R_{TP/th.ges.2} A}$$

$$k_{eff} = \frac{d_1 - d_2}{(R_{TP/th.ges.1} - R_{TP/th.ges.2}) A}$$
[18]

Der Kontaktwiderstand kann nach Gleichung [17] berechnet werden. Der Kontaktwiderstand ist auch hier der dominierende Effekt des Gesamtwiderstandes und kann im Zellbetrieb zu lokalen Austrocknungen der Membran führen [32, 33]. Typische Werte für unausgerüstete GDL-Substrate schwanken sehr stark und liegen zwischen 0,22 und 1,7 W/mK je nach Materialtyp [34].

### 3.3.2. Mechanische Eigenschaften

Neben den elektrischen Eigenschaften einer GDL, stellen die mechanischen Eigenschaften einen weiteren wichtigen Aspekt der GDL-Charakterisierung dar. Eine der wichtigsten mechanischen Eigenschaften der GDL ist die Kompressibilität, da diese sich direkt auf strukturelle, elektrische, thermische und Stofftransporteigenschaften der GDL auswirkt [18,33,35–37]. Da die GDL in der Zelle auch variierenden Drücken ausgesetzt ist (Schwellen und Schrumpfen der Membran), ist das Setzverhalten einer GDL ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung einer GDL. Als Setzverhalten wird hierbei die plastische Verformung der GDL nach Kompression bezeichnet. Typische Kompressionswerte bei einem Druck von 2,5 MPa liegen für Gewebe und Papier bei ca. 30% und bei Vliesen bei ca. 25%. Das Setzverhalten der GDL ist weiterhin von der Maximallast abhängig. Je höher die Maximallast, desto größer das Setzverhalten. So liegen die Werte für ein Gewebe bei Maximaldrücken von 10 MPa und 3,4 MPa jeweils bei 25% und 10% der Ausgangsdicke, Papiere liegen bei 30% und 10% und Vliese bei 5% für beide Lastfälle. In einer realen Brennstoffzelle wird die GDL durch die BPP an die CCM gedrückt (Abbildung 14). Die BPP ist jedoch mit Kanälen zur Gasversorgung durchzogen. In den Kanälen findet somit kein direkter Krafteintrag auf die GDL statt.

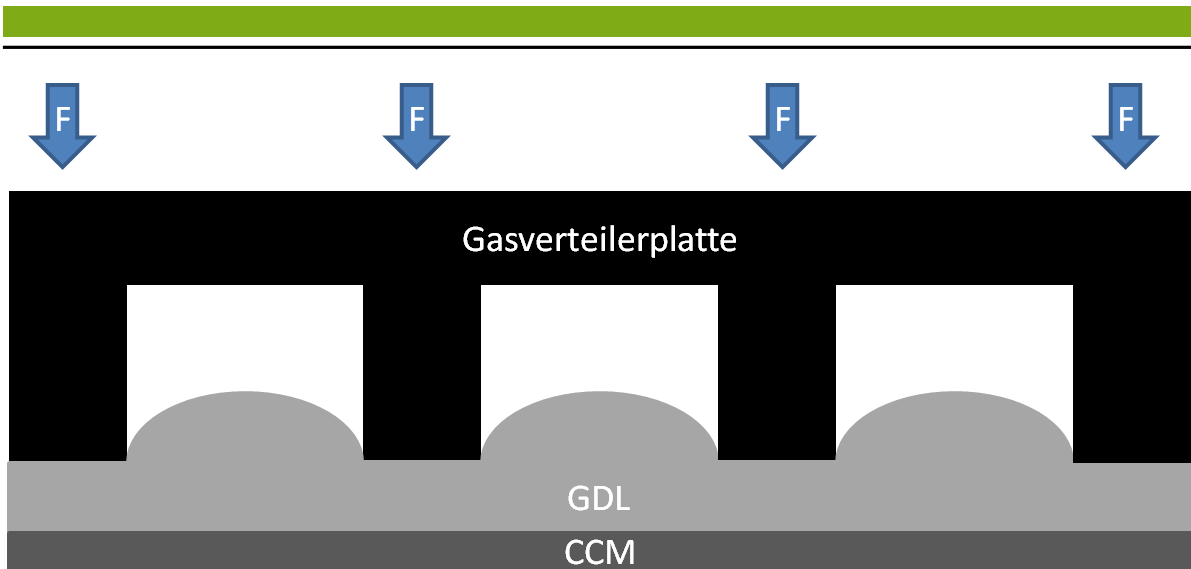


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Krafteinträge in einer realen Brennstoffzelle.

Zur Beurteilung der GDL im Kanal, d.h. an den Stellen, an denen kein direkter Krafteintrag durch die Stege des Flow Fields stattfindet, ist es wichtig die richtungsabhängigen E-Module zu bestimmen. Im Allgemeinen werden diese beiden Werte zur Berechnung des Anpressdruckes zwischen GDL und CCM sowie der Intrusion der GDL in den Kanal verwendet [28,38]. Zur Bestimmung des E-Moduls in der Materialebene ( $E_{xy}$ ) werden verschiedene Tests zur Biegesteifigkeit verwendet. Die am häufigsten verwendeten sind der Taber Test oder ein 3-Punkt Biegetest [78,79]. Letzterer kann nach der *EN 310 Wood-Based Panels* berechnet werden [28]. Die Steigung  $\Delta F/\Delta y$  wird im linearen Bereich des Spannungs-Dehnungsdiagramms angepasst.

$$E_{xy} = \frac{\Delta F}{\Delta y} \frac{l^3}{4bh_3} \quad [19]$$

Zur Bestimmung des E-Moduls in TP-Richtung ( $E_z$ ) wird die GDL komprimiert. Da die GDL sich bei Kompression auf Grund der vermehrten Faserkontakte und der schwindenden Porosität jedoch nicht linear verhält, muss das E-Modul in z-Richtung eine Funktion der Verformung sein ( $E_z = f(\varepsilon_z)$ ) [28].

$$E_z = \frac{\sigma_z}{\varepsilon_z} \quad [20]$$

Die Charakterisierung des Schermoduls für GDL ist momentan Gegenstand der Diskussion [28,39] und wird zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit weiter diskutiert. Generell wird allerdings das Schermodul durch ein Spannungs-Dehnungsdiagramm ermittelt. Die GDL wird hierfür an den Rändern fixiert und durch einen Kolben abgeschert. Das Schermodul wird aus dem Verhältnis von Schubspannung ( $\tau$ ) und Scherwinkel ( $\gamma$ ) des linearen Bereiches der Spannungs-Dehnungs-Kurve ermittelt.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad [21]$$

Bisher gibt es jedoch noch keinen anerkannten Standard und die Werte variieren stark, je nach Versuchsaufbau und Auswertung. Typische Werte für unausgerüstete Papiere liegen bei 14-20 MPa und für Vliese bei ca. 5 MPa.

### 3.3.3. Strukturelle Eigenschaften

Zu den strukturellen Eigenschaften einer GDL gehört die Porosität sowie die Porengrößenverteilung und Tortuosität der Poren. Diese Eigenschaften sind maßgebend für die Stofftransporteigenschaften einer GDL. Die Porosität einer GDL wird anhand der Faserdichte ( $\rho_{Faser}$ ), des Probengewichts ( $M_{GDL}$ ) sowie des Gesamtvolumens ( $V_{Ges}$ ) der Probe berechnet.

$$V_{Faser} = \frac{M_{GDL}}{\rho_{Faser}} \quad [22]$$

$$\varepsilon = \frac{V_{Ges} - V_{Faser}}{V_{Ges}} \quad [23]$$

Die Porosität ist somit wiederum stark abhängig von der Kompression und zeigt, wie die elektrischen Widerstände, ein umgekehrt proportionales Verhalten bei ansteigenden Drücken. Die Porosität kann auch durch andere Methoden ermittelt werden, wie z.B. durch Heliumpyknometrie [40] oder die Kerosindichte-Methode [41,42]. Typische Porositätswerte in unkomprimierten Zuständen für die GDL liegen je nach Materialtyp bei 70-85%. Im Zellbetrieb kann sich die Porosität durch kondensiertes Wasser weiter vermindern und somit Einfluss auf den Stofftransport nehmen [43]. Ein weiteres Kriterium ist die Porengrößenverteilung, da sich diese ebenfalls auf die Stofftransporteigenschaften auswirkt. Die Porengrößenverteilung kann z.B. durch Quecksilberporosimetrie ermittelt werden [24,44]. Die mittlere Porengröße liegt für Rohmaterialien zwischen 1 und 20  $\mu\text{m}$ , je nach GDL-Typ. Papiere besitzen deutlich größere Poren als Vliesstoffe.

Neben der Porosität ist die Tortuosität der Poren eine ausschlaggebende Größe für die Diffusionseigenschaften der GDL. Die Tortuosität ist eine sehr schwer zu bestimmende Größe, welche z. B. durch eine Wicke-Kallenbach-Zelle bestimmt werden kann [45].

### 3.3.4. Stofftransporteigenschaften

Unter den Stofftransporteigenschaften einer GDL werden zum einen die Eigenschaften zur Gasversorgung des Katalysators verstanden und zum Anderen die Handhabung des in der Zelle auftretenden Wassers in der Dampfphase sowie im flüssigen Zustand. Der Zweiphasentransport war in den letzten Jahren Gegenstand sehr intensiver Forschung [25,41,44,46–49]. Die treibenden Kräfte des Stofftransportes sind entsprechend der Richtungen (TP und IP) innerhalb der GDL sehr unterschiedlich.

Entlang des Kanals ist die dominierende Kraft der Konzentrationsgradient zwischen dem Kanal und der CCM. Folglich findet der Stofftransport in dieser Richtung zum Großteil diffusiv statt. Senkrecht zur Kanalrichtung ist der Druckgradient der benachbarten Kanäle, je nach Flowfelddesign, die treibende Kraft, so dass der Stofftransport in dieser Richtung hauptsächlich konvektiv verläuft. Der Wasserhaushalt in einer Brennstoffzelle wird durch folgende, GDL unabhängige Parameter, bestimmt [13]:

- Die relative Feuchte der Reaktionsgase
- Die Zelltemperatur
- Kathoden-Produktwasser
- Elektroosmotischer Zug
- Rückdiffusion durch die Membran
- Hydraulische Permeation

Das durch die Gasbefeuchtung eingebrachte Wasser unterliegt den gleichen Transportprozessen wie die Reaktionsgase. Das an der Membran anfallende Wasser unterliegt jedoch zusätzlich weiteren Transportphänomenen. Hier muss man zwischen den Transportprozessen zwischen den beiden Elektroden durch die Membran und den Transportprozessen von der CCM zum Gaskanal unterscheiden. Ersterer wird durch den elektroosmotischen Zug, die Rückdiffusion und ggf. durch hydraulische Permeation bestimmt [13,50]. Die GDL kann diese Transportprozesse nur indirekt durch die Wasserkonzentration an der CCM beeinflussen, auf den eigentlichen Transportprozess hat sie jedoch keinen Einfluss. Die Transportprozesse von der CCM zum Kanal hin sind jedoch rein diffusiv und werden direkt durch die GDL beeinflusst [13,25,49].

Zusammenfassend sind also die konvektiven und die diffusiven Transportprozesse ausschlaggebend für den Stofftransport in der GDL. Um eine GDL bezüglich ihrer durch Konvektion bestimmten Transportprozesse zu charakterisieren, wird meist die Gaspermeabilität in Abhängigkeit von der GDL-Kompression bestimmt [36,51]. Die IP-Gaspermeabilität wird durch Darcys Gesetz (Gleichung [24]) berechnet [36].

$$v = -\frac{k_i}{\mu} \frac{dP}{dr} \quad [24]$$

Hierbei wird die mittlere Fluidgeschwindigkeit ( $v$ ) durch die Viskosität ( $\mu$ ) und die Permeabilität ( $k_i$ ) des durchströmten Mediums in Abhängigkeit des radialen Druckgradienten ( $dP/dr$ ) beschrieben. Wird die Formel entsprechend des Versuchsaufbaus angepasst, so kann aus den gemessenen Flussraten und dem Druckabfall die Permeabilität nach Gleichung [25] berechnet werden.

$$Q_{out} = \frac{2\pi k_i h}{\mu \ln(r_o / r_i)} (P_i - P_o) \quad [25]$$

Typische Werte für unausgerüstete GDL-Materialien bei einer Kompression von 6 bar liegen zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}^2$  je nach GDL-Typ. Die diffusiven Transportprozesse von Wasserdampf in Luft können näherungsweise durch das Ficksche Gesetz beschrieben werden (Gleichung [26]) [13]. Für poröse Medien muss jedoch der Diffusionskoeffizient im freien Volumen an die Porosität ( $\varepsilon$ ) und die Tortuosität ( $\tau$ ) des Mediums angepasst werden (Gleichung [27]).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [26]$$

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon}{\tau} \quad [27]$$

Wird der Diffusionsraum jedoch so klein, dass die Wechselwirkung der Teilchen mit den Raumgrenzen einen Einfluss auf die Diffusion nimmt, so muss dies in den Diffusionsprozessen berücksichtigt werden (Knudsen-Diffusion). Dies ist im Bereich der MPL mit einem mittleren Porendurchmesser von  $<0,1 \mu\text{m}$  für Wasserdampf der Fall. Die Diffusionsprozesse in der MPL können dann wie folgt beschrieben werden:

$$D_{K,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_K = \frac{\varepsilon d_p}{3\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [28]$$

Zur experimentellen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten kann man sich unterschiedlicher Methoden, wie z.B. einer Wicke-Kallenbach-Zelle [45] bedienen. Es bestehen jedoch auch weitere Möglichkeiten den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln [52,53].

---

## 4. Problemstellung

---

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine neue GDL entwickelt werden, welche neu definierten Ansprüchen zur Erhöhung der Leistungsdichte genügen kann. Hierzu müssen neuartige Methoden entwickelt werden, die eine zuverlässige, schnelle und unkomplizierte Bestimmung des Anpressdruckes zwischen CCM und MPL sowie der Intrusion der GDL in den Gaskanal und deren Auswirkungen möglich machen. Im Folgenden soll die Problematik der inhomogenen Kompression der GDL nochmal verdeutlicht sowie die Notwendigkeit neuer Methoden zur Charakterisierung der GDL unterstrichen werden.

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, muss die GDL sehr komplexe Aufgaben übernehmen. Sie muss einen guten elektrischen und thermischen Kontakt zwischen der GDL/BPP und GDL/CCM Grenzschicht sicherstellen und für eine ausreichende und homogene Gasversorgung des Katalysators sorgen. Des Weiteren besitzt die GDL einen großen Einfluss auf den Wasserhaushalt an der CCM. Dies beinhaltet eine ausreichende Befeuchtung der CCM, wobei jedoch verhindert werden muss, dass Wasser kondensiert und somit den Katalysator bedeckt und deaktiviert. Fast alle dieser GDL-Eigenschaften sind druckabhängig. Da in einer PEMFC die verschiedenen Brennstoffzellenkomponenten unter Druck zusammengebaut werden, zum einen um die Zelle abzudichten und zum anderen um für guten elektrischen und thermischen Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten zu sorgen, wird auch die GDL stark komprimiert. Die meisten heute verwendeten BPP sind mit Kanalstrukturen zur Gasverteilung durchzogen, wodurch der Assemblierungsdruck nur sehr inhomogen über die Stege auf die GDL und somit auch auf die CCM übertragen wird. Diese Situation ist in Abbildung 15 nachgestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die GDL unter den Stegen stark komprimiert wird und zur Kanalmitte hin erst gar nicht komprimiert wird und somit in den Kanal hinein intrudiert.

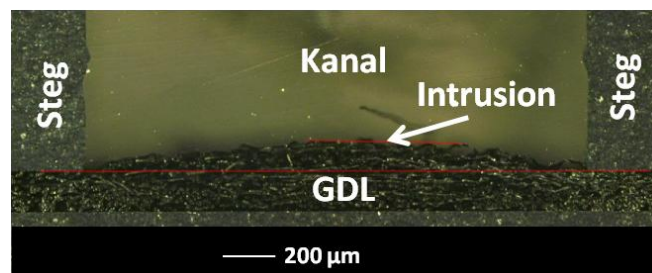


Abbildung 15: Eine in Harz eingebettete und unter Druck ausgehärtete GDL in einer Kanalstruktur. Die GDL wird unter den Stegen komprimiert, in der Kanalmitte scheint sie jedoch vollkommen unkomprimiert zu sein und intrudiert in den Kanal hinein.

Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der verschiedenen GDL-Eigenschaften, kann davon ausgegangen werden, dass je nach Position im Kanalquerschnitt unterschiedliche Eigenschaften auftreten werden. Werden die druckabhängigen GDL-Eigenschaften, wie Gaspermeabilität, elektrische und thermische TP-Widerstände und

der Kontaktwiderstand zwischen CCM und GDL im Verlauf des Kanalquerschnittes betrachtet, wie in Abbildung 16 dargestellt, so kann erwartet werden, dass diese Eigenschaften zur Kanalmitte hin zunehmen und dort ein Maximum erreichen.

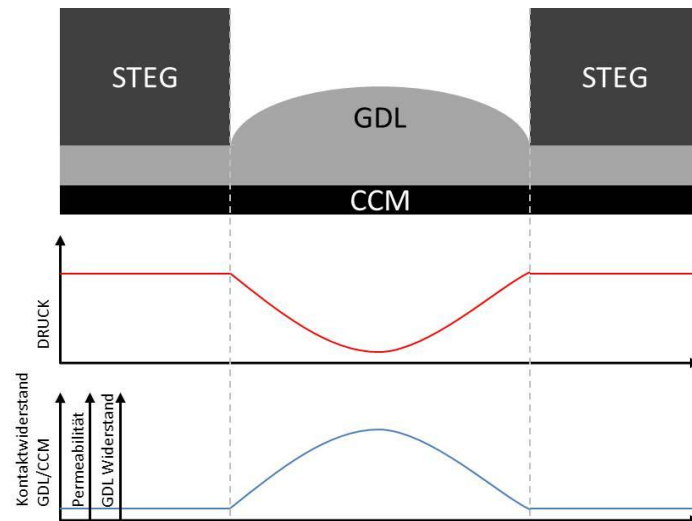


Abbildung 16: Auswirkungen der inhomogenen Kompression im Bereich des Steges und des Kanals

Es stellt sich die Frage, wie sich diese Inhomogenität auf die in-situ Leistung einer PEMFC auswirkt. Freunberger *et. al.* [38] entwickelten zur genauen Untersuchung der lokalen Stromdichte im Querschnitt eines Gaskanals eine Methode, die es anhand feiner Golddrähte zwischen CCM und MPL erlaubt, die lokale Stromdichte innerhalb des Gaskanals aufzulösen (Abbildung 17).

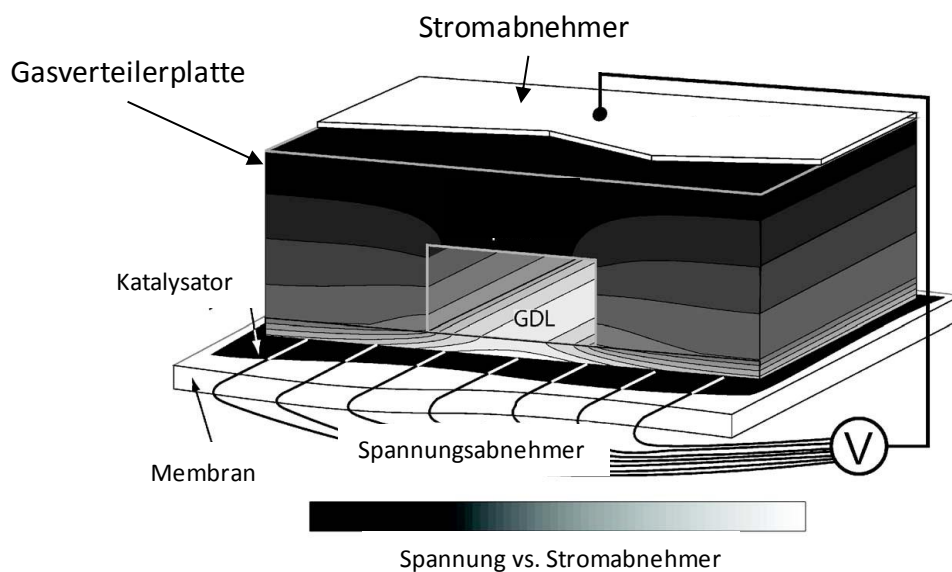
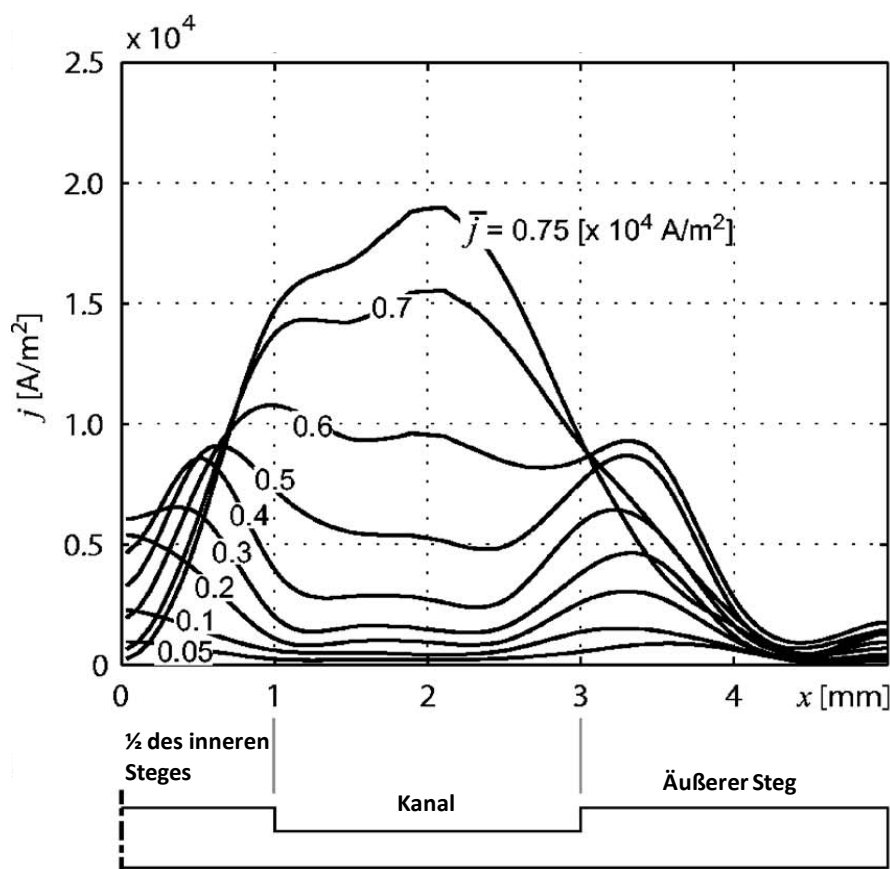


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der von Freunberger et al. [38] entwickelten Methode zur Messung der lokalen Stromdichte.



Als GDL wurde bei dieser Untersuchung ein Papier verwendet. Der spezifische Herstellungsprozess gewährleistet eine hohe Steifigkeit des Materials. Die entsprechenden Anpressdrücke zwischen GDL und CCM innerhalb des Gaskanals wurden anhand eines linear elastischen Modells berechnet. Die in-situ Ergebnisse zeigten, dass die lokale Stromdichte in zwei Kategorien unterteilt werden kann. Bei niedrigen Stromdichten bis  $0,4 \text{ A/m}^2$  bei Luft und  $0,8 \text{ A/m}^2$  bei  $\text{O}_2$  wird die lokale Stromproduktion durch kinetische und ohmsche Effekte limitiert. Bei höheren Stromdichten wird der Massentransport zum limitierenden Faktor. Bezogen auf den Gaskanal bedeutet dies, dass bei niedrigen Stromdichten die höchste Stromproduktion unterhalb des Steges und an der Stegkante stattfindet, da dort die elektrisch und thermisch günstigste Position ist. Die Wasserproduktion ist bei diesen Stromdichten noch sehr begrenzt und die Reaktionsrate recht gering; somit spielt der Massentransport noch keine Rolle. Bei höheren Stromdichten wird der Massentransport auf Grund der niedrigeren Porosität und des erhöhten Wasseranteils unter dem Steg zum limitierenden Faktor. Folglich verlagert sich die lokale Stromproduktion in den elektrisch und thermisch nachteiligen Bereich der Kanalmitte, da hier eine ausreichende Gasversorgung des Katalysators gewährleistet ist und eine Flutung durch die höhere Porosität erst verzögert bzw. erst bei noch höheren Stromdichten stattfindet. Dieses Verhalten ist für die Messungen mit Luft in Abbildung 18 dargestellt.



---

Abbildung 18: Verteilung der lokalen Stromdichte innerhalb eines Gaskanals für verschiedene Stromdichten (nach [38]).

Diese Erkenntnis ist gerade für die zukünftige GDL-Entwicklung von großer Bedeutung, da davon auszugehen ist, dass in der kommerziellen Brennstoffzellenproduktion rollbare GDL verwendet werden müssen, um die niedrigen Zielkosten erreichen zu können. Rollenware erlaubt, im Gegensatz zu Blattware, eine kontinuierliche Assemblierungslinie, was eine deutlich kostengünstigere Produktion bedeuten würde. Rollbare Materialien bringen jedoch auch eine geringere Steifigkeit mit sich, welche die oben gezeigten Effekte noch verstärken kann. Kleemann *et. al.* [28] untersuchten hierzu verschiedene GDL-Materialien, sowohl Blattware als auch Rollenware, auf ihr mechanisches Verhalten und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Zelleistung. Die Blattware zeigte eine deutlich geringere Intrusion in den Gaskanal als die Rollenware, was auf die hohe Steifigkeit zurückzuführen war. Dies wurde auch anhand von Druckverlustmessungen bestätigt, bei denen die Rollenware deutlich höhere Druckverluste aufwies. Dies kann zu ungleichmäßigen Strömungsverteilungen in der Zelle führen und die Lebensdauer einer Brennstoffzelle deutlich beeinträchtigen [54]. Weiterhin wurde der Anpressdruck zwischen GDL und CCM sowie die Kompression der GDL innerhalb des Gaskanalquerschnittes für die verschiedenen GDL-Materialien durch ein orthotropes Modell simuliert. Es konnte klar gezeigt werden, dass der Anpressdruck und somit der elektrische und thermische Kontaktwiderstand zwischen CCM und GDL kritische Parameter für die Zelleistung darstellten und die Leistungsunterschiede zwischen der steifen Blattware und der weichen Rollenware erklären können.

Aus diesen Erkenntnissen ergeben sich neben den grundsätzlichen Anforderungen an eine GDL, wie

- Elektrische und thermische Leitfähigkeit in allen Richtungen
- Einstellbare Diffusionseigenschaften
- Hohe Gaspermeabilität
- Einstellbare hydrophobe/hydrophile Eigenschaften
- Mechanische Unterstützung der Membran
- Ausgleich von Bauteiltoleranzen
- Beständigkeit in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre
- Schutz der Membran

neue Ansprüche an zukünftige GDL-Materialien. Zum einen müssen sie rollbar sein, um eine großtechnische, kontinuierliche Produktion von Brennstoffzellen zu gewährleisten, und zum anderen müssen sie eine erhöhte Kraftübertragung in der Ebene aufweisen, um einen geringeren elektrischen und thermischen

---

Kontaktwiderstand im Gaskanal zu erreichen. Dabei darf die Kompressibilität der GDL jedoch nicht verloren gehen, da sie die einzige Komponente in der Brennstoffzelle ist, die Bauteiltoleranzen ausgleichen kann. In Anbetracht der großen Anzahl an Einzelzellen in einem Stack (ca. 300) ist dieser Faktor nicht zu vernachlässigen.

Durch die Bestimmung des Anpressdruckes und der Intrusion im Verlauf des Gaskanals kann die GDL an jedem Punkt bezüglich der druckabhängigen Materialeigenschaften vollständig beschrieben werden. Ein umfassenderes Verständnis über die Auswirkung der inhomogenen GDL-Komprimierung ist essentiell für die Weiterentwicklung der Brennstoffzelle.

---

## 5. Experimentelles

---

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist es notwendig, neue Methoden zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften einer GDL zu entwickeln. In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit (zum Teil) neu entwickelten Methoden vorgestellt werden. Neben den schon bekannten Methoden zur Bestimmung eines Schermoduls oder der Differenzdruckmessung an einer Brennstoffzelle, werden zwei weitere, Methoden vorgestellt. Zum einen wurde eine Methode zur Bestimmung des Anpressdruckes an der GDL/CCM Grenzfläche innerhalb eines Kanals sowie den dadurch bedingten, lokal auftretenden Kontaktwiderständen entwickelt. Zum anderen wird eine neu entwickelte Methode zur flächigen Messung der GDL-Intrusion in den Gaskanal in einer betriebsfähigen Brennstoffzelle beschrieben.

Im letzten Teil dieses Kapitels wird der Entwicklungsprozess einer mechanisch optimierten GDL dargestellt, welche in allen weiteren Betrachtungen dieser Arbeit mit gängigen, kommerziell erhältlichen GDL-Typen verglichen wird.

### 5.1. Schermessung

Das Schermodul in TP-Richtung wurde in Anlehnung an die Short-Beam-Bending-Methode, wie von Kleemann *et. al.* [28] vorgestellt (Abbildung 19), gemessen.

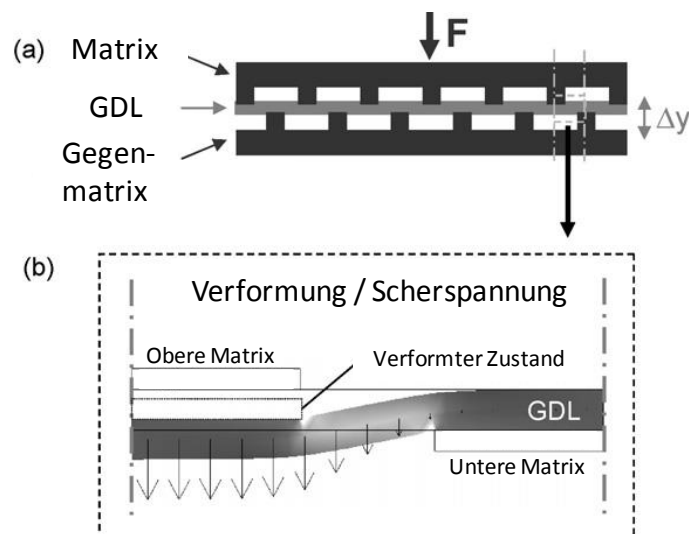


Abbildung 19: Prinzipsskizze der Short-Beam-Bending-Methode nach Kleemann *et. al.* [28].

Bei dieser Methode ist ein kleiner Spalt zwischen den Scherkanten, welcher eine Biegung der Fasern in sehr kleinem Abstand bewirkt. Würde dieser Spalt nicht bestehen, besteht die Vermutung, dass das Vlies an der Scherkante zunächst bis zum Maximum komprimiert wird, d. h. die Fasern liegen alle direkt aufeinander. Bei weiterem Krafteintrag würden die Fasern abgescher. Dadurch würde das Fasermaterial an sich charakterisiert und nicht die Eigenschaften der GDL-Struktur. Durch FEM-Simulationen des Projektpartners Daimler wurde eine Spaltbreite von 0,8 mm ermittelt, bei welcher der relative Anteil der Scherung im Vergleich zu den beiden

anderen auftretenden Kräften (Kompression und Biegung) am höchsten ist. Im Unterschied zu der von Kleemann *et. al.* [28] vorgestellten Messung wurde in dieser Arbeit eine runde Probenform genutzt. Dies erlaubte eine isotrope Messung des Schermoduls. Wie in der Zeichnung in Abbildung 20 dargestellt, wird die GDL zwischen zwei Edelstahlzylindern festgeklemmt. Ein Scherkolben, welcher am unteren Ende einen um 0,8 mm kleineren Radius besitzt, wird von oben eingeführt und mit konstanter Geschwindigkeit auf die GDL gedrückt. Zur Untersuchung des Effektes der Spaltbreite wurde ebenfalls ein Kolben ohne Spalt angefertigt.

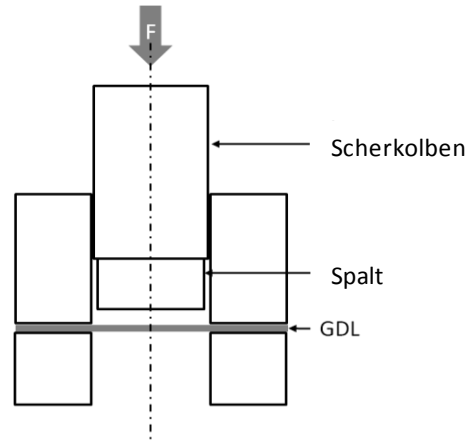


Abbildung 20: Zeichnung zum Aufbau der „Short-Beam-Bending“ Schermodulmessung für runde Probenkörper.

Das Schermodul wird aus dem linearen Teil der ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurve nach Gleichung [29] berechnet.

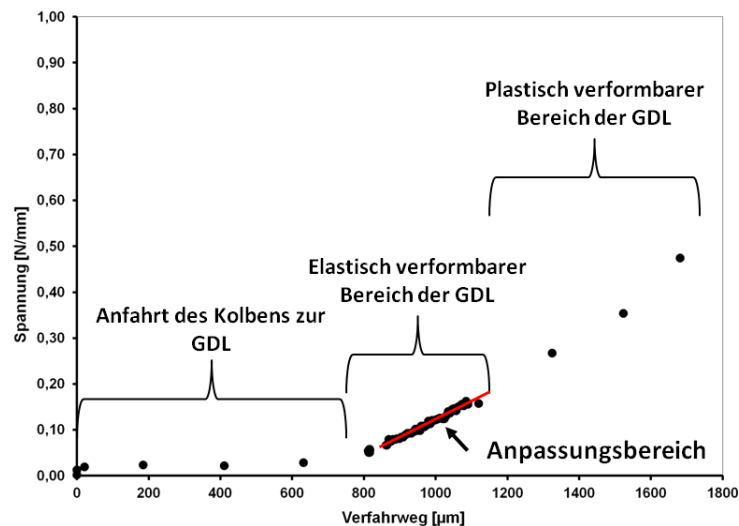


Abbildung 21: Beispieldatensatz der Schermodulmessung.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F / A}{dy / l_{spalt}} \quad [29]$$

Die Scherspannung ( $\tau$ ) berechnet sich aus dem Verhältnis der aufgebrachten Kraft ( $F$ ) des Kolbens zur Scherfläche ( $A$ ), welche sich aus der Fläche des Zylindermantels der

---

kreisrunden Probe berechnet. Der Scherwinkel ( $\gamma$ ) ergibt sich aus dem Verfahrweg ( $dy$ ) und der Spaltbreite ( $l_{spalt}$ ). Der Schubmodul wurde aus dem Mittelwert dreier Wiederholungen ermittelt, um „Ausreißen“ vorzubeugen.

## **5.2. Streifenmessung**

Wie in Kapitel 4 bereits beschrieben, gibt es momentan noch keine verlässliche Methode zur Ermittlung des tatsächlichen Kontaktwiderstandes an der GDL/CCM Grenzfläche. Viele Arbeiten beschäftigen sich ausschließlich anhand von Simulationen mit diesem Problem, wobei die GDL als ein Kontinuum betrachtet wird. In Anbetracht der Struktur einer GDL, bestehend aus vielen einzelnen Fasern, erscheint dies jedoch als fragwürdig und scheint nicht praktikabel für eine schnelle und unkomplizierte Charakterisierung neuer Materialien. Dies ist jedoch für die Entwicklung neuer Materialien sowie für die Qualitätssicherung bestehender Produkte im Alltagsgeschäft der Industrie unabdingbar. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die es erlaubt die Kontaktwiderstände innerhalb eines Kanals direkt zu bestimmen, ohne Modellannahmen treffen zu müssen. Die Messung teilt sich in zwei Teilschritte auf. In einem ersten Schritt wird der Verlauf des Anpressdruckes innerhalb des Kanals und unterhalb der benachbarten Stege ermittelt. In einem zweiten Schritt werden diese Anpressdrücke mit separat gemessenen, druckabhängigen Verläufen des Kontaktwiderstandes korreliert, um den Verlauf des Kontaktwiderstandes innerhalb des Kanals zu ermitteln.

### **5.2.1. Messung des Anpressdruckes**

Die Apparatur zur Messung des Anpressdruckes ist aus Gründen der Stabilität aus massiven Edelstahlkomponenten gefertigt (Abbildung 22). Die GDL wird zwischen der unteren, fixierten Elektrode und einer Stahlplatte mit einer gefrästen Kanalstruktur eingeklemmt. Um mögliche Biegungen der Kanalstruktur und somit eine Verfälschung der Ergebnisse zu verhindern, liegt hinter der Stahlplatte ein ca. 3 cm dicker Stahlkolben. Die Kanalstrukturen können durch einen Aufsteckmechanismus problemlos getauscht werden, so dass verschiedene Kanalgeometrien untersucht werden können.

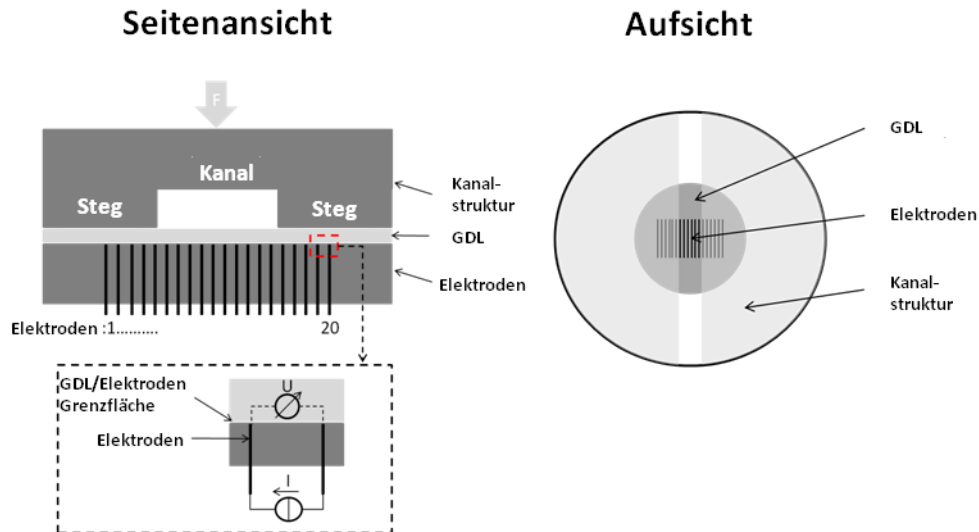


Abbildung 22: Skizze des apparativen Aufbaus zur Messung des Anpressdruckes an der GDL/CCM- Grenzfläche. Eine kreisrunde Probe wird zwischen die Kanalstruktur (oben) und die Messelektroden (unten) geklemmt. Die Widerstände zwischen den jeweils benachbarten Elektroden werden gemessen und registriert[55].

In dieser Arbeit wurden Kanalstrukturen mit Kanalbreiten von 1,1 mm, 1,5 mm und 2 mm untersucht. Die Messelektrode besteht aus 20 gleichmäßig parallel verteilten Streifenelektroden. Die Elektroden sind durch eine Einbettung in Phenolharz elektrisch voneinander isoliert. Durch die enge Anordnung der Elektroden ist eine ausreichende Auflösung des Kanals und der angrenzenden Bereiche unterhalb der Stege gewährleistet (vergleiche Abbildung 23).

In einem ersten Schritt wird die Kanalstruktur auf die GDL-Probe und die Messelektrode mit einem definierten Druck von 1 MPa angedrückt. Die Widerstände zwischen je zwei benachbarten Elektroden werden gemessen, so dass sich ein Verlauf des Widerstandes, wie schematisch in Abbildung 23 (A) dargestellt, ergibt. Der Widerstand unterhalb der Stege ist relativ gering im Vergleich zu den Widerständen innerhalb des Kanals.

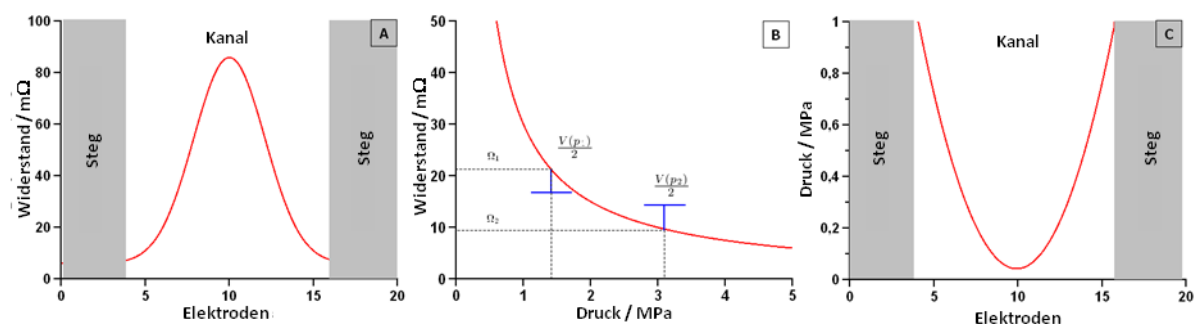


Abbildung 23: A: Schematische Verteilung der Widerstände im Bereich unterhalb der Stege und des Kanals. B: Kalibrierungskurve zur Überführung der Widerstände in Anpressdrücke, inklusive der Randbedingungen für signifikante

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die zu diesem Zeitpunkt der Messung gemessenen Widerstände keine reinen Kontaktwiderstände sind. Die genaue Zusammensetzung der Widerstände ist nicht bekannt. Die Ermittlung der genauen Anteile der einzelnen Widerstände bedürfte genaueren und aufwändiger Modellierungen. Dies ist allerdings nicht von Nöten, da diese Widerstände ausschließlich als Indikatoren des vorherrschenden Druckes genutzt werden. Aus diesem Grund wird für jedes neue Material in einem zweiten Schritt die Kanalstruktur durch eine glatte Stahlplatte ausgetauscht und eine Widerstandskurve über einen ganzen Druckbereich aufgenommen (Abbildung 23 (B)). So können die unter homogener Kompression gemessenen Widerstände den entsprechenden Drücken zugeordnet werden. In Abbildung 23 (B) ist ein exponentieller Abfall des Widerstandes mit der Zunahme des Druckes zu erkennen, der durch folgende Fit-Funktion beschrieben werden kann.

$$\Omega(p) = cp^{-y} \quad [30]$$

Hierbei sind  $c$  und  $y$  Fitparameter und  $p$  der aufgebrachte Druck in MPa. Wird Gleichung [30] nach  $p$  aufgelöst, so können die ursprünglich gemessenen Widerstände innerhalb der Kanalstruktur (Abbildung 23 (A)) in die tatsächlich herrschenden Anpressdrücke überführt werden (Abbildung 23 (C)). Die Anpressdrücke nehmen zur Kanalmitte hin drastisch ab, wie schematisch in Abbildung 23 (C) dargestellt.

### 5.2.2. Messung des Kontaktwiderstandes

Der Anpressdruck an der GDL/CCM Grenzfläche ist nicht der leistungsbestimmende Parameter in einer realen Brennstoffzelle, sondern der daraus resultierende Kontaktwiderstand. Da die lokalen Anpressdrücke experimentell ermittelt werden können, können diese Ergebnisse auch mit druckabhängigen Kontaktwiderstandsmessungen korreliert werden. Zu diesem Zweck wird für jedes Material der druckabhängige Verlauf des Kontaktwiderstandes in einer separaten Messung, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, ermittelt. Schematisch ist dieser Verlauf in Abbildung 24 dargestellt. Wie auch bei der Ermittlung der Anpressdrücke, werden anhand einer Fit-Funktion die lokalen Anpressdrücke in die tatsächlich herrschenden Kontaktwiderstände überführt (Abbildung 24).



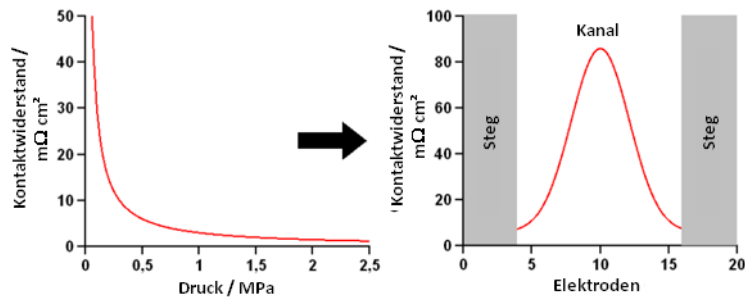


Abbildung 24: Schematische Überführung des Anpressdruckes in den Kontaktwiderstand anhand einer Kontaktwiderstandskurve [55].

### 5.2.3. Kalibrierung und Zuverlässigkeit

Um die Zuverlässigkeit der neu vorgestellten Methode zu überprüfen, musste zunächst die Auflösung der Messung bestimmt werden. Dies wurde anhand statistischer Methoden durchgeführt. Im Folgenden beschreibt  $R$ , gefolgt von zwei Indizes, den jeweils gemessenen Widerstand. Der erste Index beschreibt die Nummer der Messung zur Wiederholgenauigkeit. Der zweite Index beschreibt die spezifische Elektrode (1 bis 20 (Abbildung 22)). Im ersten Teil dieser Untersuchung wird die Auflösung der Elektroden zueinander untersucht ( $R_{11}$  bis  $R_{1n}$ ). Dabei soll die Frage, ab wann ein Unterschied der Widerstände zwischen zwei Elektroden signifikant ist, beantwortet werden (Abbildung 25). Im zweiten Teil wird die Wiederholgenauigkeit der Messung untersucht ( $R_{11}$  bis  $R_{mn}$ ).

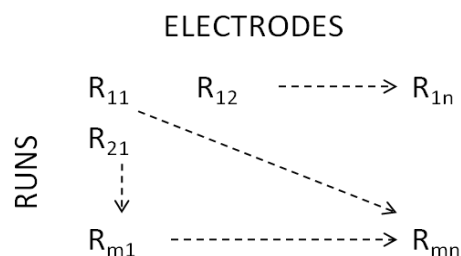


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Vorgehensweise der Sensitivitätsuntersuchung.  $R_{11}$  bis  $R_{1n}$  sind die Elektroden,  $R_{11}$  bis  $R_{mn}$  sind die Wiederholungen.

Zunächst wurden die Daten für beide Untersuchungen auf Normalverteilung geprüft, um die folgenden statistischen Methoden zu rechtfertigen. Die Prüfung auf Normalverteilung wurde mit dem Shapiro-Wilk-Test [56] durchgeführt. Dieser Test ist besonders für kleine Stichprobenzahlen ( $N$ ) geeignet. Um mögliche Abhängigkeiten vom Anpressdruck auszuschließen, wurde die Auflösung der Elektroden ( $N=19$ ) bei drei verschiedenen Anpressdrücken (0,15, 1,0 und 4,2 MPa) geprüft. Hierzu wurde analog zur Generierung der Kalibrierungskurve, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, die GDL durch eine glatte Stahlplatte auf die Elektroden gedrückt. Die gemessenen Widerstände wurden um den „Eigenwiderstand“ der Elektrode korrigiert, um mögliche Schwankungen, bedingt durch den apparativen Aufbau, zu verhindern. Als

„Eigenwiderstand“ wurden die Widerstände bei einem Anpressdruck von 6,3 MPa definiert. Für alle drei Drücke konnte eine Normalverteilung bei einem Signifikanzniveau von 10 % bestätigt werden. Die Wiederholgenauigkeit wurde an fünf Proben ( $N=5$ ) geprüft. Zu diesem Zweck wurde der Anpressdruck in der Mitte des Kanals (Elektrode 10) bei einem Assemblierungsdruck von 1 MPa betrachtet. Auch in diesem Fall konnte eine Normalverteilung bei einem Signifikanzniveau von 10 % bestätigt werden.

Da beide Untersuchungen eine Normalverteilung der Daten bestätigten, ist die Berechnung eines Vertrauensintervalls in Abhängigkeit des Druckes gerechtfertigt. Zur Beschreibung der Standardabweichung in Abhängigkeit des Druckes wurde eine Fit-Funktion gefunden (Gleichung [31]):

$$s(p) = ap^{-z} \quad [31]$$

In dieser Gleichung sind  $a$  und  $z$  Fit-Parameter und  $p$  der Druck. Durch Gleichung [31] kann dann das Vertrauensintervall in Abhängigkeit des Druckes nach Gleichung [32] berechnet werden:

$$V(p) = 2t \frac{s(p)}{\sqrt{N}} \quad [32]$$

mit  $t$  als t-score. Durch das Vertrauensintervall können nun auch die Bedingungen für einen signifikanten Unterschied beschrieben werden (Gleichung[33]).

$$\frac{V(p_1)}{2} + \frac{V(p_2)}{2} \leq \Omega(p_1) - \Omega(p_2) \quad \{p_1 < p_2\} \quad [33]$$

Ist die Summe der Hälften der Vertrauensintervalle kleiner als die Differenz der Messwerte, so muss von einem signifikanten Unterschied ausgegangen werden. Dies ist graphisch in Abbildung 23 (B) dargestellt. Diese Bedingung kann iterativ für alle Drücke gelöst werden. Dadurch lässt sich eine Funktion finden, welche die kleinste mögliche Auflösung bei einem gegebenen Druck beschreibt (Gleichungen [34] und [35]). Je geringer der Druck, desto feiner wird die Auflösung der Messung. Dies ist durch die große Dynamik der Widerstände bei kleinen Drücken begründet. Bei hohen Drücken reicht bereits eine kleine Abweichung des Widerstandes, um eine große Änderung des Druckes zu bewirken. Folgende Funktionen wurden für die Wiederholgenauigkeit ( $p_{res/rep}$ ) und die Auflösung zwischen den Elektroden ( $p_{res/elect}$ ) gefunden:

$$p_{res/rep}(p) = 0.6p \quad [34]$$

$$p_{res/elect}(p) = 0.3p^{0.7}$$

[35]

Die beschriebenen Randbedingungen für Signifikanz sind sehr eng, da sich die Vertrauensintervalle gar nicht überlappen dürfen. Demzufolge ist zu erwarten, dass die tatsächliche Auflösung der Messung noch feiner sein wird. Zur Berechnung der Auflösung mit nicht konstanten Vertrauensintervallen könnte der Welch-Test [57] verwendet werden. Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchung, auch mit den gegebenen Rahmenbedingungen, dass die Messung für die Untersuchung des Anpressdruckes zwischen GDL und Elektrode gut geeignet ist.

### 5.3. Intrusionsmessung

Zur Bestimmung des Zustandes der GDL ist neben dem Anpressdruck der GDL zur CCM die Kompression der GDL und deren Eindringen in den Gaskanal (Intrusion) ausschlaggebend. In der Literatur wird hierzu meist ein Querschnitt einer Zelle betrachtet, wobei die Verformung der GDL optisch ausgewertet wird [28,54,58]. Dieses Verfahren erlaubt immer nur den Blick auf einen Punkt der GDL und birgt die Gefahr des Aufspringens der GDL an der Schnittkante, was das Ergebnis verfälschen würde. In dieser Arbeit wurde eine neuartige Intrusionsmessung entwickelt, die es erlaubt, die Intrusion flächig, d.h. auf der Oberseite der GDL zu vermessen. Der Aufbau erlaubt auch eine in-situ Betrachtung der GDL-Intrusion. Des Weiteren kann dieser Aufbau auch zur Beobachtung des Flüssigwasseraustrittes aus der GDL genutzt werden, wie von T. Ous *et. al.* [59] beschrieben. Zur Überprüfung des neu entwickelten Verfahrens wurden ebenfalls Querschnitte eines Zellausschnittes betrachtet. Um ein Aufspringen der GDL an der Schnittkante zu verhindern, wurden die Querschnitte vor dem Schnitt in einem Phenolharz eingebettet, ähnlich dem Verfahren, welches von Scheiba *et. al.* [60] vorgestellt wurde. Diese Methode diente als Verifizierung der im Zuge dieser Arbeit neu aufgebauten Intrusionsmessung. Im Folgenden sollen beide Methoden beschrieben werden.

#### 5.3.1. Laserintrusion

Zur flächigen Bestimmung der Intrusion der GDL in einem Gaskanal wurde ein Streifenlaser in einem Winkel  $\alpha$  zur GDL-Ebene in den Gaskanal eingestrahlt. Hierbei entstehen Reflexe auf dem Steg der BPP und auf der GDL selbst. Der Reflex auf der GDL ist im Grundzustand eine Gerade. Intrudiert die GDL in den Gaskanal, so biegt sich die Reflexlinie. Der Abstand zwischen den Reflexpunkten auf der BPP zu den Enden der Reflexlinie auf der GDL wird als Grundversatz ( $d$ ) bezeichnet, da hier davon ausgegangen werden kann, dass keine Intrusion in den Kanal vorliegt. Die Verformung der Reflexlinie ( $i(y)$ ) ist die Differenz aus einer gedachten Verbindungslinie der äußeren Punkte der Reflexlinie und der tatsächlichen Reflexlinie. Eine schematische Darstellung des Prinzips ist in Abbildung 26 zu sehen.

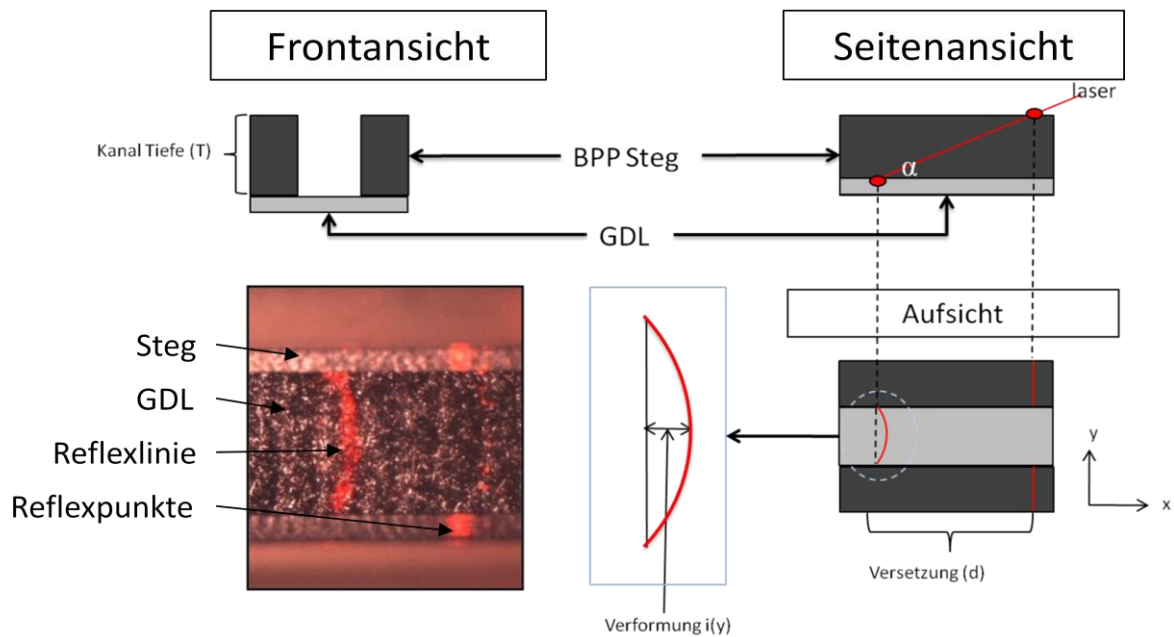


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Grundprinzips der Laserintrusionsmessung.

Die Intrusion ( $I(y)$ ) der GDL in den Gaskanal lässt sich dann wie folgt nach der Winkelberechnung im rechtwinkligen Dreieck berechnen:

$$I(y) = i(y) \tan \alpha \quad [36]$$

Um die Intrusion der GDL in den Gaskanal unter möglichst anwendungsnahen Umständen zu untersuchen, wurde in Kooperation mit dem Kompetenzzentrum Brennstoffzelle des Umwelt Campus Birkenfeld eine mit Fenstern bestückte BPP konstruiert (Abbildung 27). Insgesamt wurden drei Fenster in die BPP eingebaut, welche die gesamte Kanallänge abdecken. Die Fenster befanden sich direkt am Gaseinlass (Top), in der Mitte (Middle) und am Gasauslass (Bottom) des Flowfields. Insgesamt wurden zwei BPP mit verschiedenen Kanalbreiten (1 mm und 2 mm) hergestellt. Die Stromabnehmer der Zelle wurden so konzipiert, dass die Gaszufuhren seitlich befestigt werden konnten und die Zelltemperierung über seitlich eingeführte Thermoelemente geregelt werden konnte. Dies hatte den Vorteil, dass die Gasanschlüsse den Laser nicht behindern und eine beidseitige Betrachtung von Kathode und Anode gewährleistet wurde. Der Assemblierungsdruck konnte stufenlos durch einen in die Endplatte eingelassenen, pneumatisch regulierbaren Stempel geregelt werden, was eine Änderung des Assemblierungsdruckes im Betrieb ermöglicht.

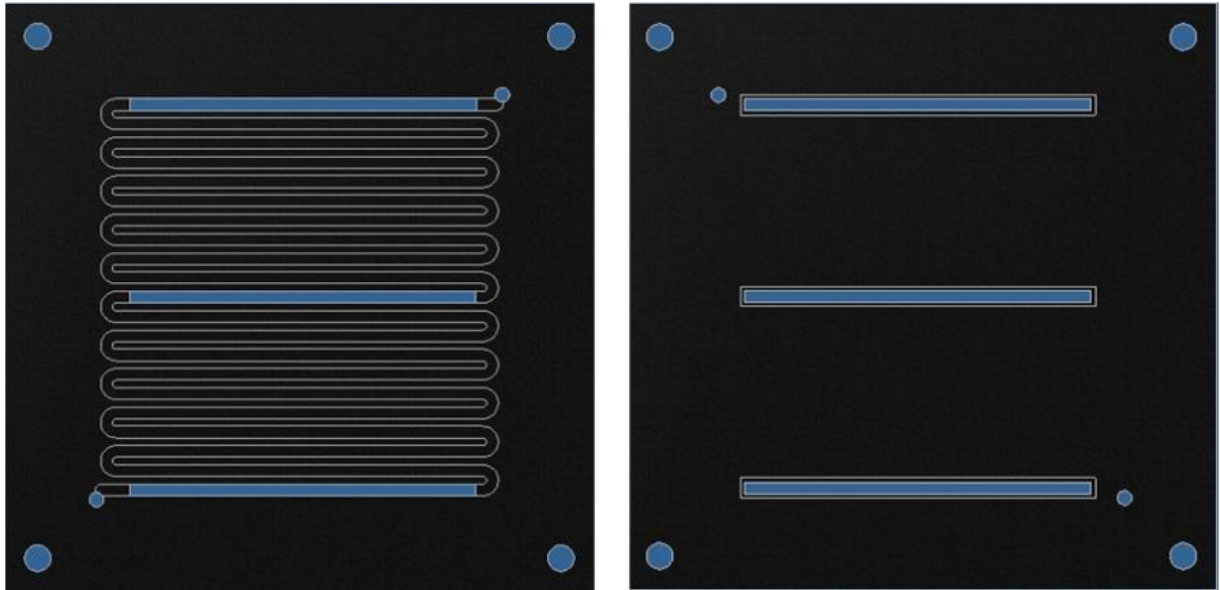


Abbildung 27: Design der BPP mit eingelassenen Fenstern.

Der Linienlaser sowie eine Kamera mit Beleuchtungsanlage wurden auf einem xyz-Tisch installiert, so dass die Sichtfenster mit der Kamera und dem Laser abgefahren werden können. Zelle und Kameraaufbau sind auf einer massiven Lochplatte installiert, um Verschiebungen zwischen Zelle und Laser zueinander zu verhindern.

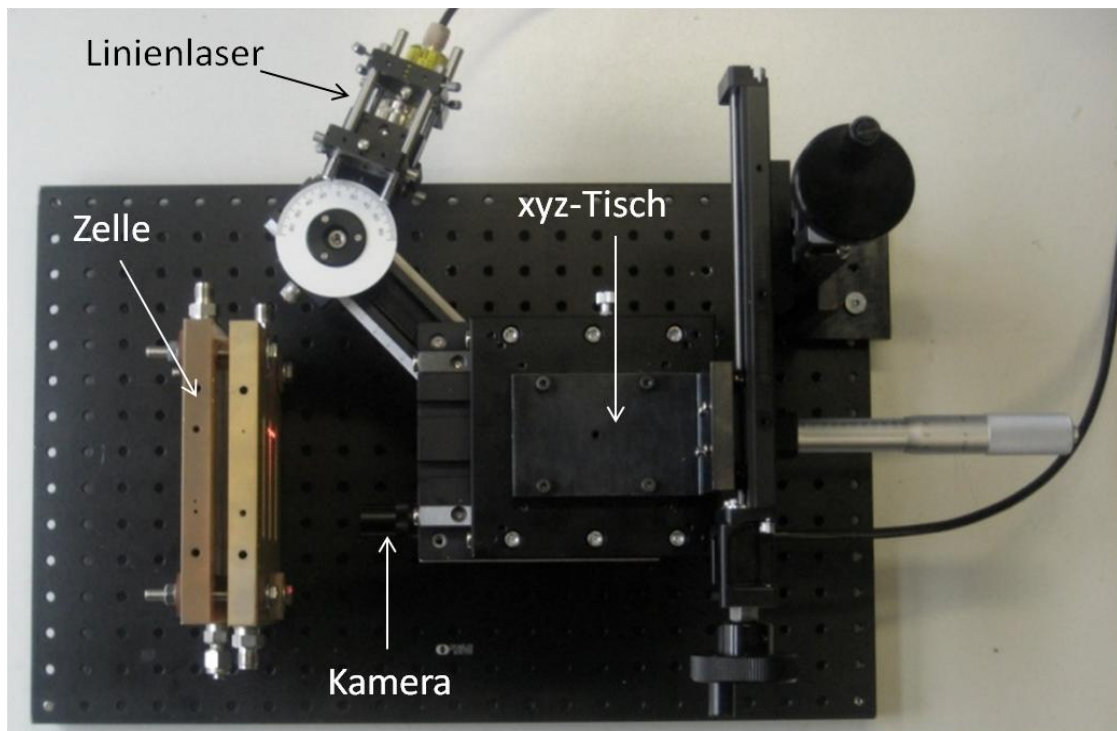


Abbildung 28: Apparativer Aufbau der neuen Intrusionsmessung.

Die Intrusionsmessung wurde standardmäßig zur ex-situ Charakterisierung der GDL-Intrusion genutzt, nur in speziellen Fällen wurden in-situ Messungen durchgeführt. Grundsätzlich folgen jedoch beide Messungen dem gleichen Ablauf. Die Kanäle Top, Middle und Bottom wurden bei einem gegebenen Kompressions-Druck abgefahren.

Pro Kanal wurden fünf Bilder aufgenommen und ausgewertet. Aus den fünf Bildern jedes Kanals wurde der Mittelwert gebildet. Diese Prozedur wurde jeweils für zwei Proben durchgeführt, so dass pro Kanal 10 Bilder zur Auswertung standen.

Alle verwendeten Flowfields wurden zunächst genau vermessen und die jeweiligen Kanaltiefen und die Toleranz bestimmt. Dadurch wurde für das 2 mm Flowfield eine Kanaltiefe von 600  $\mu\text{m}$  bei einer Toleranz von 20  $\mu\text{m}$  ermittelt und für das 1 mm Flowfield eine Tiefe von 870  $\mu\text{m}$  bei einer Toleranz von 25  $\mu\text{m}$ . Die Kalibrierung der BPP ist Voraussetzung, um die gemessene Intrusion in zwei Anteile zu zerlegen. Zum einen die Randintrusion und zum anderen die Kanalintrusion ( $I_K$ ) (Abbildung 29). Die Randintrusion ( $I_R$ ) ist als die Intrusion direkt an den Kanälen definiert. Diese Intrusion ist nicht durch die Verformung des Linienlasers zu erkennen, da der Abstand zu den Stegen zu gering und somit die eigentliche Nulllinie nicht zu erkennen ist. Als Kanalintrusion wird die Intrusion bezeichnet, welche durch die Verformung des Linienlasers bestimmt werden kann. Die Gesamtintrusion ergibt sich somit aus der Summe beider Intrusionen.

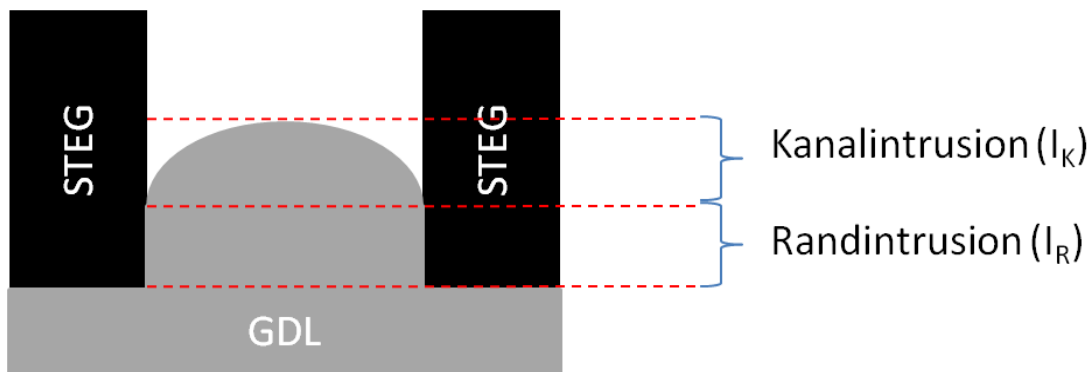


Abbildung 29: Unterscheidung zwischen Kanalintrusion und Randintrusion.

Die tatsächliche Auswertung der Bilder wurde zum Teil automatisch durch ein neu programmiertes Bildverarbeitungsprogramm durchgeführt (siehe Anhang) sowie auch manuell durch die Vermessung der Bilder von Hand. Im Folgenden sollen beide Varianten erläutert werden.

Zur manuellen Auswertung [61] der Bilder wurde zunächst ein Skalierfaktor ( $a$ ) zur Umrechnung des Versatzes der Linien auf den Bildern in die tatsächliche Intrusion genutzt. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Nullmessung durchgeführt, d. h. der Messaufbau wurde ohne eine GDL zusammengebaut, so dass die BPP direkt auf der gegenüberliegenden, glatten Graphitplatte auflag. Die in Abbildung 30 gezeigten Reflexionen sind somit nur von den Abmaßen der BPP abhängig. Wird der Grundversatz ( $d_0$ ) ins Verhältnis zur Kanaltiefe ( $t$ ) gesetzt, erhält man den Skalierfaktor ( $a$ ) (Gleichung [37]). Der Skalierfaktor musste für jede verwendete Platte einzeln bestimmt werden.

$$a = \frac{t}{d_0} \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{mm}} \right] \quad [37]$$

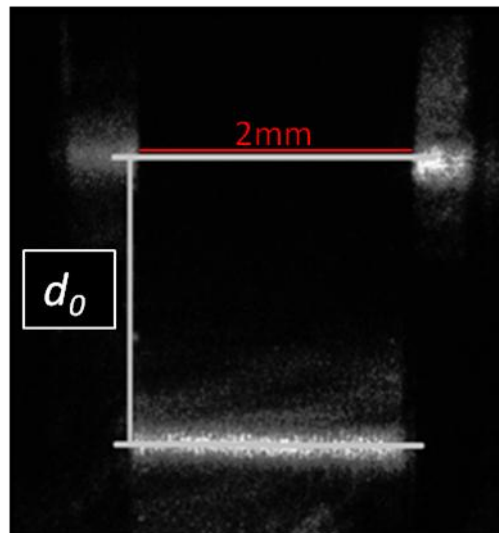


Abbildung 30: Nullmessung der Intrusionsmessung zur Bestimmung des Skalierfaktors (a) [61].

Durch den Skalierfaktor konnten nun die einzelnen GDL bezüglich der Intrusionen untersucht werden. In Abbildung 31 ist eine Intrusionsmessung einer GDL dargestellt.

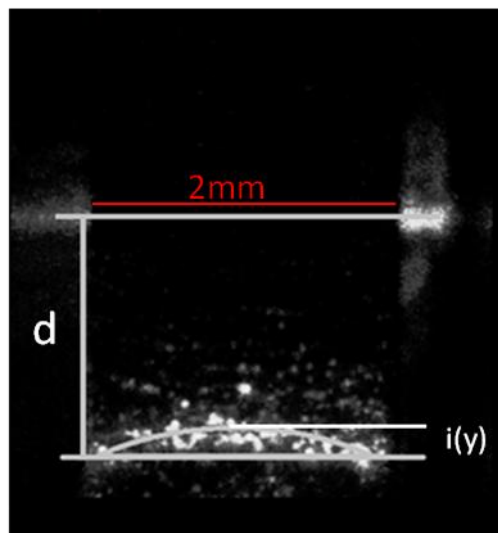


Abbildung 31: Auswertung einer Intrusionsmessung[61].

Die Randintrusion kann nun durch die Differenz der Grundversätze  $d$  und  $d_0$  berechnet werden.

$$I_R = a(d_0 - d) \quad [38]$$

Die Kanalintrusion kann in Abhängigkeit der Position durch den Versatz der Reflexionslinie zur Grundlinie ermittelt werden. Im Allgemeinen wurde in dieser Arbeit immer die maximale Intrusion betrachtet, welche sich durch Parallelverschieben der Grundlinie, bis sie die Reflexionskurve tangiert, ergibt.

$$\begin{aligned} I_K &= ai(y) \\ I_{K,\max} &= ai_{\max}(y) \end{aligned} \quad [39]$$



Die Gesamteintrusion ergibt sich somit aus der Summe der beiden Einzelintrusionen.

$$I_{ges} = I_R + I_K \quad [40]$$

Im Zuge dieser Arbeit wurde im Rahmen einer Masterarbeit ein auf ImageJ [62] basierendes Bildverarbeitungsprogramm entwickelt, welches ein automatisches Auswerten der Bilder ermöglichte. Hierzu wurde in Visual Basic eine Benutzeroberfläche gestaltet (Abbildung 32 (links)), so dass alle Anfangsbedingungen wie Kanalbreite, Pixelzahl pro Kanalbreite und Einfallswinkel des Lasers benutzerfreundlich eingegeben werden können (Abbildung 32 (rechts)).

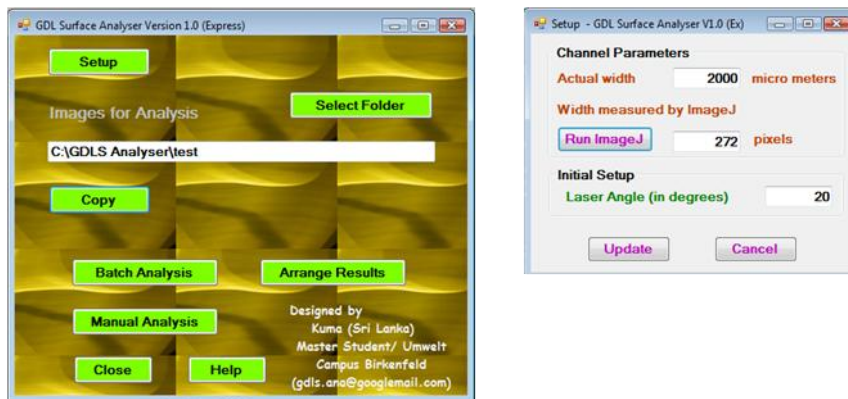


Abbildung 32: Links: Hauptmenü des Analyseprogramms; rechts: Setup zur Eingabe der Rahmenbedingungen der Messung.

Im nächsten Schritt wird über *Select Folder* der Ordner mit allen Originalbildern ausgewählt. Diese müssen über *Copy* in den Arbeitsordner des Programms geladen werden. Nun kann durch das Kommando *Batch Analysis* die Auswerteroutine über Image J begonnen werden. Die Bilder werden einzeln aufgerufen, analysiert und in einem neuen Ordner bei den Originalbildern abgelegt.

In der Auswerteroutine (siehe Anhang 0) wird zunächst jedes Bild in ein 8-Bit Graustufenbild umgewandelt, um die Arbeit mit den Intensitäten einzelner Pixel zu vereinfachen. Um die Streuung der Reflexionslinie (siehe Abbildung 31) zu verringern, werden Bildpunkte geringerer Intensität herausgefiltert. Die so geschärfte Reflexionslinie wird in ihrer Intensität gemittelt, um einen gleichmäßigeren Verlauf der Intensitäten zu erreichen. Dies ist für eine vereinfachte Auswerteroutine von Vorteil, da die Komplexität des Datensatzes geringer wird und die Auswertung ohne Verlust von aussagekräftigen Informationen vereinfacht. Möglicherweise entstandene Löcher in der Reflexionslinie werden abschließend wieder geschlossen, so dass eine durchgängige Reflexionslinie vorhanden sein sollte.

Das auf die beschriebene Weise vorbereitete Bild, wird anhand verschiedener Suchalgorithmen nach charakteristischen Punkten im Bild durchsucht. Zu diesen Punkten zählen die Reflexion am Steg, die obere linke Reflexion im Bild sowie die beiden Endpunkte der Reflexionslinie im Kanal (Abbildung 33). Der genaue Punkt wird immer in die Mitte der Linienbreite gelegt. Der Grundversatz ( $d$ ) wird aus der Differenz



---

des linken Endpunktes der Reflexionslinie und der linken Stegreflexion gebildet. Weiterhin wird eine Gerade durch die beiden Endpunkte der Reflexionslinie gelegt, welche als Basis der Intrusionsmessung dient. Die Intrusionskurve der Analyse (blaue Linie in Abbildung 33) wird nun durch die Mitte der Reflexionslinie gelegt. Durch die Differenz zur Basislinie wird die Intrusion an jedem Punkt im Kanal wie in Gleichung [36] bestimmt.

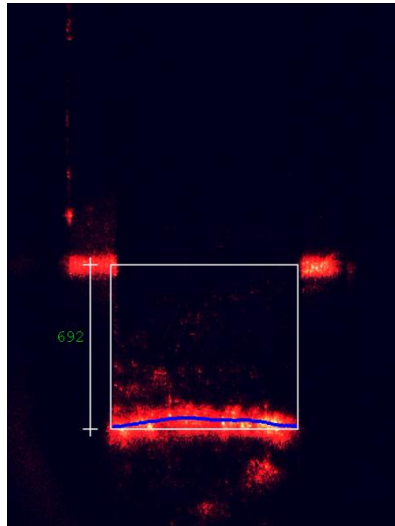


Abbildung 33: Automatisch analysiertes Bild der Intrusionsmessung.

Die Intrusionswerte sowie der Grundversatz werden als txt-Datei ausgegeben und können so in weiteren Programmen verarbeitet werden. In Abbildung 34 sind exemplarisch Ergebnisse der automatischen Auswertung dargestellt. Auffällig ist der stufenartige Verlauf der Intrusionskurven. Dieser ist durch die Auflösung der Kamera begründet, d. h. eine Stufe entspricht einem Pixel. An manchen Stellen springt die Kurve spontan auf null, dort wurde durch das Programm keine Reflexion gefunden und somit keine Intrusion registriert. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse, dass die Auswerteroutine gut funktioniert, nichtsdestoweniger bedarf das Programm weiterer Entwicklungsarbeit, da nicht alle Kurven erkannt werden und noch eine hohe Fehleranfälligkeit besteht.

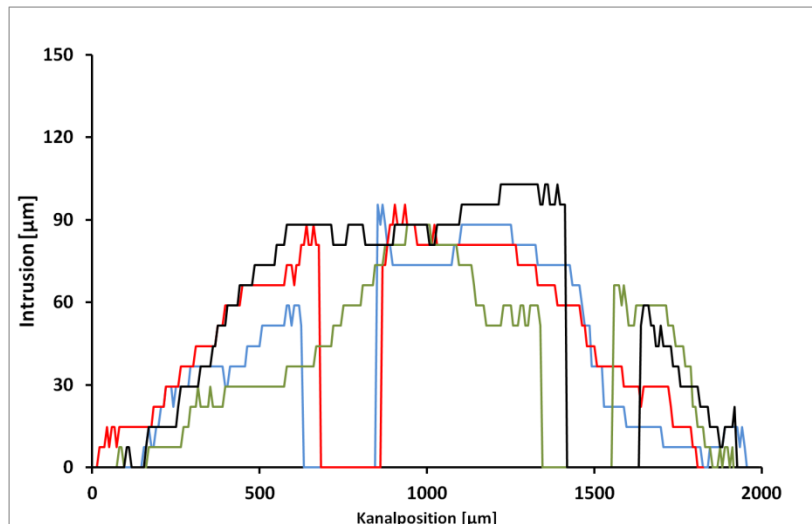


Abbildung 34: Intrusionsergebnisse der automatischen Auswertung.

Die automatisch ausgewerteten Bilder wurden jeweils visuell inspiziert, um mögliche Artefakte ausschließen zu können. Fehlerhafte Auswertungen wurden erneut durch das zuvor beschriebene Verfahren visuell ausgewertet. Werden die noch bestehenden Fehler der automatischen Auswertung behoben, bietet diese jedoch ein großes Potential für standardisierte Charakterisierungsvorgänge in der Qualitätssicherung von GDL-Materialien.

### 5.3.2. Harzeinbettung

Zur Verifizierung der Intrusionsmessung wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [63] in Anlehnung an die Arbeiten von Scheiba *et. al.* [60] eine neue Methode zur Einbettung der GDL in Epoxidharz entwickelt. Diese Methode ermöglichte es, die GDL in einer Kanalstruktur bei einem definierten Druck zu komprimieren und mit Epoxidharz zu infiltrieren. Die GDL wurde in ein Harz eingebettet, um mögliche Randeffekte, wie Aufspringen der GDL, zu verhindern. Hierzu wurde die GDL-Probe zwischen zwei Graphitplatten gelegt. In einer der beiden Platten waren vier 2 mm breite Kanäle eingefräst. Dieses Sandwich wurde in einen Beutel gegeben und in der in Abbildung 35 dargestellten Vorrichtung auf 1,2 MPa verspannt. In einem weiteren Schritt wurde die Probe bei 300 mbar mit sehr niedrig viskosem Epoxidharz infiltriert und 30 min evakuiert. Danach wurde sie bei 60 °C aushärten lassen.

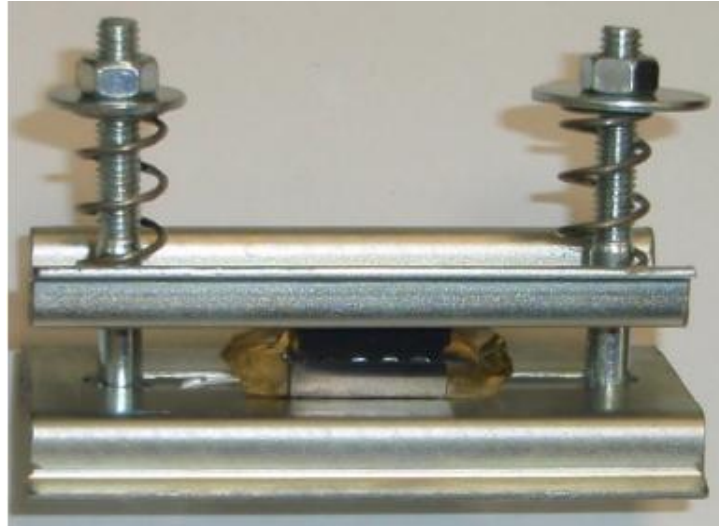


Abbildung 35: Aufbau zur Harzeinbettung der komprimierten GDL [63].

Die ausgehärteten Proben wurden nun senkrecht zum Kanalverlauf in 1 mm dicke Scheiben geschnitten. Die Proben wurden dann durch ein Lichtmikroskop (Keyence VHX500F) bei 200 facher Vergrößerung abgebildet.

### 5.3.3. Verifizierung der Intrusionsmessung

Zur Verifizierung der Laserintrusionsmessung wurden zwei unterschiedliche Materialien nach dem beschriebenen Verfahren in Harz eingebettet und parallel durch die Laserintrusionsmessung charakterisiert [61]. Die in einem 2 mm Kanal in Harz eingebetteten GDL Proben sind in Abbildung 36 gegenüber gestellt. Es ist ein klarer Unterschied im Intrusionsverhalten zu erkennen. Die GDL auf der linken Seite (Probe 1) intrudiert deutlich geringer in den Kanal als die GDL auf der rechten Seite (Probe 2).

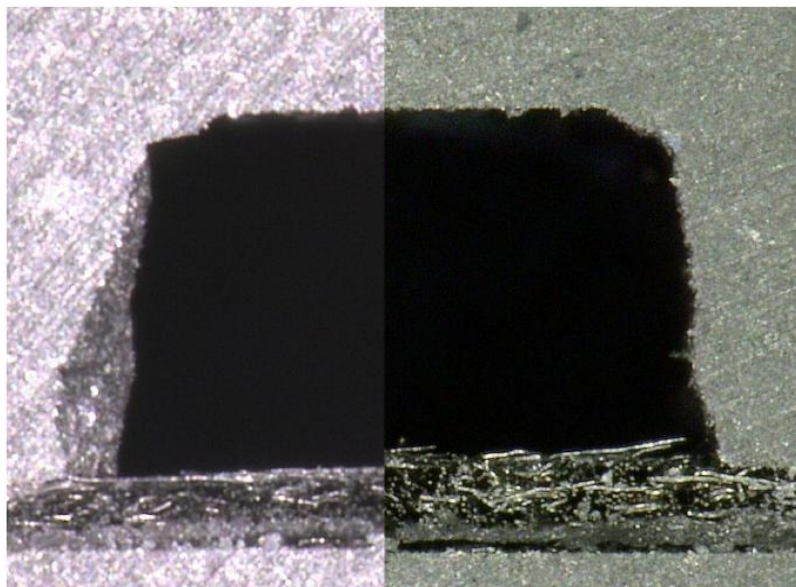


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Bilder zweier unterschiedlicher GDL, welche in einem 2 mm Kanal in Harz eingebettet wurden[61].

---

Die Auswertung aller Bilder ergab eine Intrusion für Probe 1 von 33  $\mu\text{m}$  und für Probe 2 von 58  $\mu\text{m}$ . Die manuellen Auswertungen der Laserintrusionsmessungen ergaben entsprechend für Probe 1 und Probe 2 eine Intrusion von 35  $\mu\text{m}$  und 58  $\mu\text{m}$ . Die Unterschiede zwischen den beiden Methoden liegen im Bereich der Messgenauigkeit, so dass die Laserintrusionsmessung als vertrauenswürdig angesehen werden kann.

#### **5.4. Differenzdruckmessung**

Zur Bestimmung des Druckverlustes über die gesamte Zelle in Abhängigkeit der verwendeten GDL wurde die GDL zwischen einer BPP und einer planen Graphitplatte ohne Kanalstruktur eingebaut, wie von M. Bühner vorgestellt [64]. In dieser Arbeit wurden zwei Flowfields mit den Kanalbreiten 1,1 mm und 2 mm verwendet. Das 1,1 mm Flowfield hatte eine 3 Kanal Mäanderstruktur, wohingegen das 2 mm Flowfield eine 1 Kanal Mäanderstruktur besaß. Durch die unterschiedlichen Kanallängen und die unterschiedliche Anzahl an Windungen des Kanals sind die Ergebnisse der beiden BPP nicht direkt miteinander vergleichbar. Ein relativer Vergleich der Ergebnisse zueinander ist jedoch zulässig und kann Aufschluss über unterschiedliche Effekte bezüglich der Kanalbreite geben. Der Druckverlust wurde als Differenzdruck zwischen Gaseingang und Gasausgang durch einen „Honeywell 26PCBFA6D 5PSI“ Drucksensor bestimmt. Die Auflösung des Drucksensors betrug 6,89 mbar/mV und war somit für den Messbereich ausreichend genau. Der Assemblierungsdruck betrug bezogen auf die Stegfläche konstant 1 MPa, so dass von einer gleichen Intrusion der Materialien in den Kanal wie bei den Intrusionsmessungen ausgegangen werden kann (siehe Kapitel 5.3). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Um möglichst nah an den in-situ Bedingungen zu sein, wurde jedes Material bei einem Überdruck von 0,1 MPa bei Massenströmen von 0,5, 1 und 1,5  $\text{Nl/min}$  vermessen.

#### **5.5. In-situ Messung**

Alle in-situ Messungen wurden in einer Einzelzelle mit 50  $\text{cm}^2$  aktiver Oberfläche und mit 1 Kanal Mäanderstruktur Flowfields durchgeführt. Als CCM wurde eine handelsübliche Gore<sup>TM</sup> Primea® 54 Series verwendet. Insgesamt wurden zwei Flowfields mit Kanalbreiten von 1 mm und 2 mm genutzt. Beide Flowfields besaßen ein Steg-zu-Kanal Verhältnis von 1:1. Der Teststand ist ein in-house gebauter, computer kontrollierter Teststand der Firma Freudenberg FCCT KG. Als Reaktionsgase wurden reiner Wasserstoff sowie Luft mit einer relativen Feuchte von 40 % verwendet. Die Gaszuführung wurde stöchiometrisch gesteuert. Die Zelltemperatur betrug bei allen Experimenten 85  $^{\circ}\text{C}$ . Durch eine breite Datenbasis konnte garantiert werden, dass bei diesen Betriebsbedingungen Flutungseffekte ausgeschlossen werden waren, so dass alle Unterschiede in der Performance auf die ohmschen Verluste zurückgeführt werden konnten.

#### **5.6. GDL-Design**

Im folgenden Teil dieser Arbeit sollen zunächst die wirtschaftlichen und technischen Rahmenbedingungen der GDL-Herstellung und die sich daraus ergebenden

Entwicklungsmöglichkeiten betrachtet werden. Die sich daraus ergebenden Ansätze sollen unter Betrachtung des bestehenden Herstellprozesses weiter spezifiziert und in konkreten Designvorschlägen umgesetzt werden. Schlussendlich soll aus den verschiedenen GDL-Varianten die, unter mechanischen Gesichtspunkten, beste GDL ausgewählt werden, um in weiterführenden Untersuchungen genauer betrachtet zu werden.

### 5.6.1. Rahmenbedingungen

Für eine zielführende Entwicklung einer GDL ist eine klare Definition der Rahmenbedingungen Grundvoraussetzung. In diesem Teil der Arbeit sollen diese kurz erläutert werden. Grundsätzlich kann man die Ziele und Rahmenbedingungen in die zwei Kategorien *Wirtschaftlich* und *Technisch* unterscheiden. Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen betreffen Themen wie Kosten, Verarbeitbarkeit und Aufwand-zu-Nutzen Verhältnis. Dies begrenzt zum Teil die Umsetzung der technischen Ziele, welche sich auf klare Werkstoffkenngrößen beziehen, d.h. nicht jede technisch mögliche Lösung ist unter den wirtschaftlichen Bedingungen auch umzusetzen. Dieser Umstand ist auch im Rahmen dieser Arbeit zu berücksichtigen, weshalb die wichtigsten Rahmenbedingungen und Ziele im Folgenden definiert werden.

#### Wirtschaftliche Rahmenbedingungen:

- **Kosten:** Die Kosten ergeben sich aus den gängigen Marktpreisen für vergleichbare Produkte. Gerade in der Brennstoffzellenindustrie sind die Komponentenpreise ein kritischer Punkt für eine erfolgreiche Markteinführung. Für diese Arbeit bedeutet dies, dass sich neu entwickelte GDL an den momentanen Herstellkosten orientieren müssen. Somit sind zusätzliche Prozessschritte schon im Ansatz ausgeschlossen.
- **Verarbeitbarkeit:** Um weitere Kostensenkungen zu erreichen, ist es notwendig die Herstellung von Brennstoffzellenstacks und deren Komponenten in Zukunft auf kontinuierliche Prozesse zu übertragen. Daraus ergibt sich der Anspruch an eine GDL als Rollenware zur Verfügung gestellt zu werden.

#### Technische Ziele:

Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit der Entwicklung einer mechanisch optimierten GDL beschäftigt, orientieren sich die thermischen, elektrischen und Stofftransporteigenschaften an dem bisherigen Standard und sollten diese nicht maßgeblich überschreiten. Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zielwerte der technischen Kenngrößen und deren Relevanz für die Zelleistung, bezogen auf den Standard.

<b>PRIOR 3</b>	Beziehen sich eher	<b>Dicke @ 0,25 bar</b>	<b>220 µm</b>
----------------	--------------------	-------------------------	---------------

Keinen Einfluss auf die Zelleistung	auf das Konzept des Stackdesigns und auf Bauteiltoleranzen.	Dicke @ 6 bar	185 µm
		Kompressibilität 0,25 - 6bar	37 µm
PRIO 2 Bedingter Einfluss auf die Zelleistung	Werden den jeweiligen Betriebsbedingungen angepasst und wirken sich so auf die Leistung aus. Kein genereller Zusammenhang zur Leistung.	Porosität @ 0.25 bar	75%
		Gaspermeability IP at 6 bar	5,7 µm²
		Gaspermeabilität TP @ 200 Pa	418 l/m²s
		Wassertransport	457 mg/min
		Wärmeleitfähigkeitswiderstand	15,7 cm²K/W
PRIO 1 Direkter Einfluss auf die Zelleistung	Unabhängig von den Betriebsbedingungen besteht ein direkter Zusammenhang zur Zelleistung.	TP 4 Punkt Widerstand @ 6 bar	3,2 mΩcm²
		TP 2 Punkt Widerstand @ 6 bar	7,5 mΩcm²
		Kontaktwiderstand @ 6 bar	4,3 mΩcm²
		IP 4 Punkt Widerstand	0,85 Ω²
		Setzverhalten @ 6 bar	3 µm

Die Kennwerte können in drei Kategorien je nach Einfluss auf die Zelleistung unterschieden werden. Die Dicke und die Kompressibilität einer GDL haben in erster Näherung keinen Einfluss auf die Zelleistung und stellen somit keine Kriterien der obersten Priorität dar (3. Priorität). Dies bedeutet für das GDL-Design, dass diese Werte als Orientierung dienen sollen, jedoch nicht ausschlaggebend für die Bewertung der GDL sind. Kriterien der 2. Priorität stellen die Kennwerte dar, welche den jeweiligen Betriebsbedingungen angepasst werden müssen. Hierunter fallen die Porosität, die Gaspermeabilität sowie Wärmeleitfähigkeit- und Wassertransport-Eigenschaften. Bei diesen Werten ist es eher von Interesse, höhere als die bisher erreichten Werte zu erreichen, da diese Werte anhand geeigneter Beschichtungen und Imprägnierungen wieder angepasst werden können. So ist es für feuchte Betriebsbedingungen wichtig, einen möglichst großen Flüssigwasserabtransport zu gewährleisten, was jedoch bei trockenen Bedingungen eine nachteilige Eigenschaft der GDL sein kann. Ebenso ist es je nach Befeuchtung und Zelltemperatur von Vorteil, wenn die GDL eine niedrigere oder höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Für das GDL-Design bedeutet dies, die

---

Werte der Kategorie 2 möglichst beizubehalten oder zu übertreffen. Zur Kategorie der 1. Priorität gehören die Kennwerte, welche unabhängig von den Betriebsbedingungen immer einen direkten Einfluss auf die Zelleistung besitzen. Dies sind zum einen die elektrischen Widerstände der GDL und zum anderen das Setzverhalten der GDL. Das Setzverhalten der GDL kann nach Einbau in die Zelle zu höheren Kontaktwiderständen führen, da der Anpressdruck zu den übrigen Komponenten abnimmt. Die elektrischen Widerstände machen sich direkt in der Steigung des ohmschen Bereichs der UI-Kennlinie bemerkbar (siehe Kapitel 2.3.2). Von daher ist es ein Ziel dieser Arbeit, die Werte möglichst beizubehalten oder wenn möglich zu unterschreiten.

Da, außer der Kompressibilität, die mechanischen Eigenschaften in der Standardcharakterisierung bislang noch nicht berücksichtigt wurden, müssen diesbezüglich neue Kennwerte entwickelt werden. Diese müssen jedoch aus technischen Zusammenhängen abgeleitet werden. In diesem Teil der Arbeit soll nur darauf eingegangen werden, welche Kennwerte für neue Zielsetzungen genutzt werden können. Die genaue Beschreibung der Methode zur Ermittlung der Kennwerte erfolgt in den jeweiligen Kapiteln. Bei der Entwicklung der Kennwerte wurde darauf geachtet, dass sie sehr nahe an der eigentlichen Situation in einer Brennstoffzelle gemessen werden können. Hierbei wurden der Anpressdruck in der Mitte des Gaskanals, die Intrusion in den Gaskanal und der damit verbundene Druckverlust als wichtige Kennwerte zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften einer GDL identifiziert. Der Anpressdruck in der Mitte des Kanals lässt weiterführend auf die elektrischen und thermischen Widerstände an der MPL/CCM Grenzfläche schließen und ist ausschlaggebend für die Zelleistung [28,38,65]. Die Intrusion der GDL in den Gaskanal sowie der damit verbundene Druckabfall sind wichtige Indikatoren für den Gasfluss in der Zelle selber und wirken sich stark auf die Stofftransporteigenschaften und die Lebensdauer der Zelle aus.

Aus den hier erwähnten Rahmenbedingungen und den in Kapitel 4 abgeleiteten neuen Ansprüchen an eine GDL konnte somit ein Idealkonzept abgeleitet werden. Um mögliche Membranschäden zu vermeiden und eine bestmögliche Anschmiegung der GDL an die CCM zu gewährleisten, sollte die der CCM zugewandte Seite der GDL weiterhin kompressibel und weich bleiben. Dies bedeutet, dass sich die zur mechanischen Optimierung beitragende Struktur auf der dem Kanal zugewandten Seite befinden sollte. Des Weiteren sollte die GDL biegeweich bleiben, um eine kontinuierliche Verarbeitung als Rollenware zu gewährleisten. Dies ist in Abbildung 37 schematisch dargestellt.



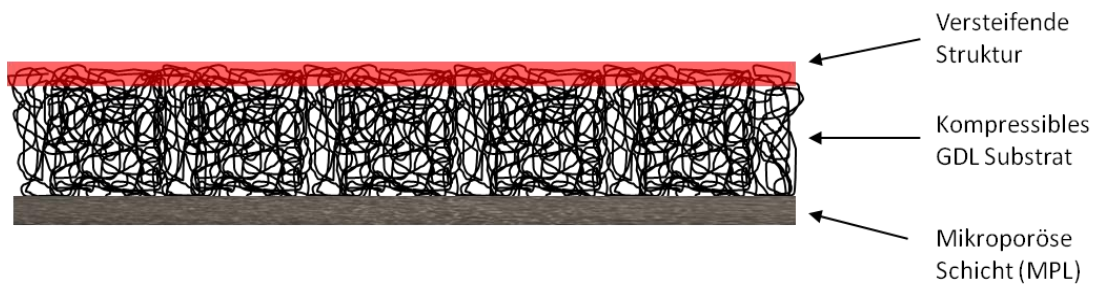
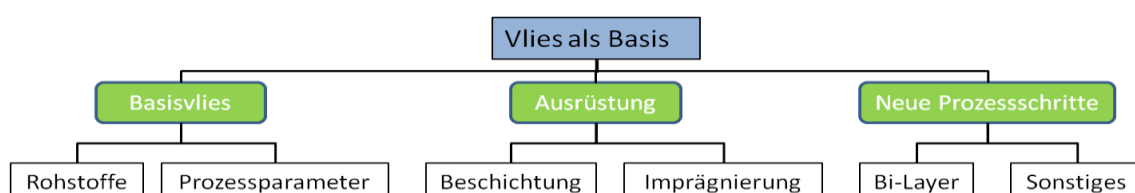


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Konzeptes zu einer mechanisch optimierten GDL. Auf der Oberseite der GDL befindet sich die versteifende Struktur. In der Mitte liegt das unveränderte GDL Substrat, welches weiterhin kompressibel und biegsam bleibt. Auf der Unterseite befindet sich die mikroporöse Schicht (MPL).

### 5.6.2. Methodik und Herangehensweise

Ziel des GDL-Designs ist es, eine GDL zu entwickeln, welche eine verbesserte Kraftübertragung in der GDL-Ebene ermöglicht. Dies soll dem Zweck dienen, dass die über die Stege der BPP eingebrachte Kraft besser in den Kanal übertragen und somit eine verbesserte elektrische und thermische Kontaktierung an der GDL/CCM Grenzfläche gewährleistet wird. In einem ersten Schritt wurden hierzu die Ansatzpunkte entsprechend der verschiedenen Prozessschritte analysiert und nach ihrem Potential beurteilt. Wird der Gesamtprozess zunächst in die übergeordneten Prozesse der Herstellung des Basisvlieses und der weiteren Ausrüstung unterschieden, so ergeben sich für jeden Prozessschritt zwei weitere Ansatzmöglichkeiten (Abbildung 38). Bezüglich der Herstellung des Basisvlieses besteht zunächst die Möglichkeit, neue Rohstoffe einzusetzen, welche den gegebenen Anforderungen mehr entsprechen oder neue Funktionen übernehmen können. Da jedoch auch die Prozessparameter, wie z. B. die Intensität der Vliesverfestigung, die Faserorientierung oder die weitere Kalandrierung des Vlieses großen Einfluss auf die Mechanik des Vlieses haben, bestehen hier ebenfalls Möglichkeiten, die mechanischen Eigenschaften des Vlieses zu beeinflussen. Die Ausrüstung des Vlieses kann in die Beschichtung und die Imprägnierung des Vlieses unterschieden werden. Für beide Ansätze zählen jedoch die gleichen Möglichkeiten, da man hier über eine versteifende Paste bzw. Tinte Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der GDL nehmen kann. Als zusätzliche Überlegung wurde eine weitere Kategorie „Neue Prozessschritte“ eingeführt, in der Ansätze berücksichtigt wurden, welche eine ganz neue Komponente in die GDL- Herstellung einbringen würden.





Bei genauerer Betrachtung der Möglichkeiten konnten jedoch einige Ansätze auf Grund der in Kapitel 5.6.1 angeführten Restriktionen ausgeschlossen werden. Ansätze der Kategorie „Neue Prozessschritte“ konnten wegen des hohen Entwicklungsaufwands und der zusätzlich anfallenden Kosten von vornherein ausgeschlossen werden. Die Versuche zu einer Imprägnierung zeigten mechanisch zum Teil recht gute Ergebnisse, jedoch mit großen Einbußen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und der Rollbarkeit der GDL. Die elektrische Leitfähigkeit konnte durch einen weiteren Karbonisierungsschritt behoben werden, was jedoch wiederum zusätzliche und untragbare Kosten verursacht hätte. Des Weiteren war ein kontinuierliches Handling der Ware nicht mehr gewährleistet, da sich die Versteifung durch den gesamten Materialquerschnitt gezogen hat. Aus dieser Betrachtung heraus ergab sich als einziger gangbarer Weg eine mechanische Optimierung direkt in der Herstellung des Basisvlieses. Auf diesem Wege kann das Problem am Anfang des Prozesses behoben werden, so dass eine mechanische Optimierung nicht mehr in nachfolgenden Prozessschritten nachträglich und kostenintensiv implementiert werden muss. Aus diesem Grund werden im Folgenden in dieser Arbeit ausschließlich GDL-Designs diskutiert, welche auf der mechanischen Optimierung in der Herstellung des Basisvlieses beruhen.

### **5.6.3. Zusammenfassung der Kapitel 5.6.3 bis 5.6.5**

Aus Gründen der Geheimhaltung werden im Folgenden die wesentlichen Inhalte der Kapitel 5.6.3 bis 5.6.5 zusammengefasst dargestellt. Die vollständige Ausführung dieser Kapitel liegt der Prüfungskommission vor und unterliegt der Geheimhaltung.

In Kapitel 5.6.3 wird der Prozess der Vliesherstellung der FFCCT KG von der Faseraufbereitung bis hin zur Karbonisierung des fertigen Vliesstoffes im Detail betrachtet.

Aus den Gegebenheiten der Produktionslinie der FFCCT KG werden in Kapitel 5.6.4 zwei unterschiedliche Grundkonzepte zum GDL-Design abgeleitet. Jedes Grundkonzept wird in verschiedenen Varianten und mit unterschiedlichsten Prozessparametern hergestellt, um eine systematische Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf das mechanische Verhalten der GDL zu ermöglichen.

In Kapitel 5.6.5 findet eine Selektion der Versuchsmaterialien statt. Hierbei gehen zum einen prozesstechnische Aspekte in die Auswahl der Materialien ein, zum anderen auch das mechanische Verhalten der GDL-Materialien. Die aus prozesstechnischer Sicht herstellbaren Materialien werden weiterhin auf den Anpressdruck in der Mitte des Kanals untersucht und in Zusammenhang mit den Prozessparametern gesetzt. Letztendlich wird das wirtschaftlich und mechanisch vielversprechendste Material ausgewählt, um in der folgenden Arbeit weiter untersucht zu werden.

---

## 6. Ergebnisse und Diskussion

---

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der vier unterschiedlichen GDL-Grundtypen sowie der beiden ausgerüsteten GDL für die einzelnen Messungen dargestellt und diskutiert. Für die in-situ Messungen wurden die beiden Vliesstoff-GDL identisch imprägniert und beschichtet, um mögliche strukturell bedingte Einflüsse in den in-situ Messungen ausschließen zu können. Die Nomenklatur der Proben ist wie folgt:

Rohmaterialien:

R_NW1	Auf Vliesstoff basierende GDL (Referenz)
R_NW2	Mechanisch optimierte Vliesstoff GDL (siehe Kapitel 5.6)
R_P1	Rollbares Papier
R_W1	Auf Gewebe basierende GDL

Ausgerüstete Materialien:

NW1	Vliesstoff GDL (Referenz)
NW2	Mechanisch optimierte Vliesstoff GDL

### 6.1. Streifenmessung

#### Rohmaterialien

Die Ergebnisse der Anpressdruckmessungen der unausgerüsteten Materialien sind beispielhaft für einen 1,5 mm breiten Kanal in Abbildung 40 dargestellt. Die Kurvenverläufe wurden zur besseren Unterscheidbarkeit der einzelnen Materialien vergrößert und der Bereich unterhalb der Stege grau markiert. Der Druck unterhalb der Stege müsste ungefähr dem Assemblierungsdruck abzüglich des aufgenommenen Druckes im Kanal entsprechen. Dies ist jedoch aufgrund der Auflösung der Messung bei hohen Drücken nicht zu überprüfen, da die Schwankungen bei diesen Drücken (0,6 MPa bei einem Assemblierungsdruck von 1 MPa) deutlich über den Drücken innerhalb des Kanals liegen ( $<0,1$  MPa). Diese starken Schwankungen sind durch die exponentielle Abhängigkeit der Kalibrierungswiderstände zum Druck begründet. Der Verlauf der Kalibrierungskurven ist in Abbildung 39 für zwei Proben des NW1-Materials dargestellt. In Bereichen höheren Druckes ( $>0,5$  MPa) sind die Änderungen des Widerstandes bei steigenden Drücken nur noch sehr gering und somit im Verlauf der weiteren Datenverarbeitung schwieriger aufzulösen.

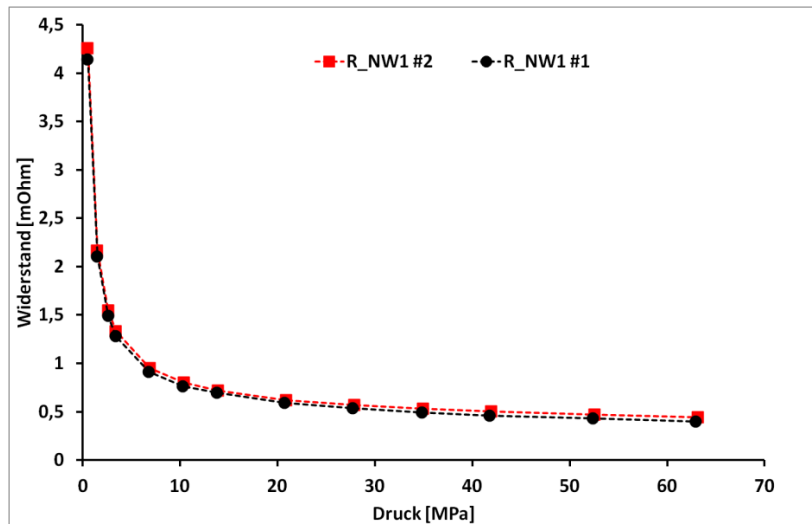


Abbildung 39: Verlauf der Kalibrierungskurven des NW1 Materials für zwei Proben.

Die beiden Materialien R\_NW2 und R\_P1 zeigen einen Anpressdruck in der Mitte des Kanals von 0,08 MPa und 0,07 MPa, welcher um ein Vielfaches höher liegt als der Anpressdruck der Materialien R\_NW1 und R\_W1 (0,005 MPa und 0,014 MPa).

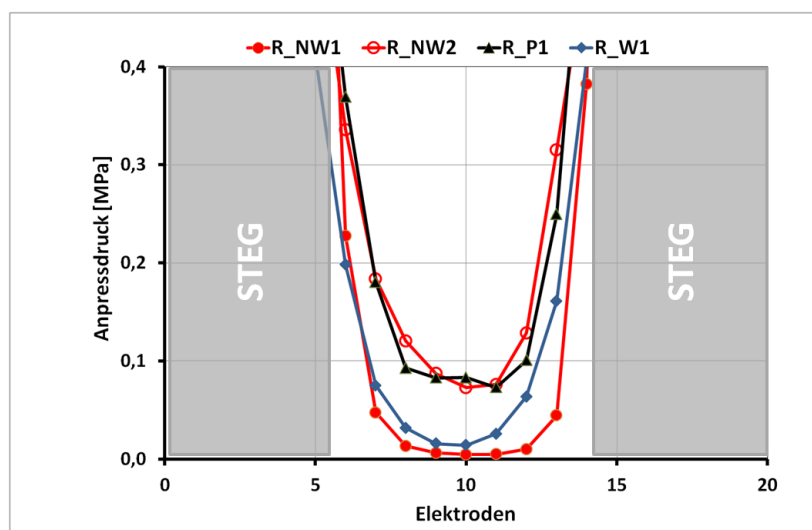


Abbildung 40: Anpressdruckverlauf innerhalb eines 1,5 mm Kanals für verschiedene Roh-GDL bei einem Assemblierungsdruck von 1 MPa.

Die sich aus den Anpressdrücken ergebenden Kontaktwiderstände sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Gruppe der beiden Materialien R\_NW2 und R\_P1 mit den höheren Anpressdrücken zeigt auch sehr ähnliche Verläufe der Kontaktwiderstände. In der Mitte des Kanals betragen die Widerstände für R\_NW2 26 mOhmcm<sup>2</sup> und für R\_P1 20 mOhmcm<sup>2</sup>. Die Gruppe aus R\_NW1 und R\_W1 zeigen aufgrund ihres niedrigeren Anpressdruckes deutlich höhere Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals von 150 mOhm cm<sup>2</sup> und 80 mOhmcm<sup>2</sup>. Hier ist die Auswirkung der exponentiellen Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes vom Druck klar zu erkennen. Die Materialien beider Gruppen zeigen jeweils einen unterschiedlichen Anpressdruck zueinander von ca. 0,01 MPa,

welcher jedoch in Differenzen im Kontaktwiderstand von 70 mOhmcm<sup>2</sup> für R\_NW1 und R\_W1 und 6 mOhmcm<sup>2</sup> für R\_NW2 und R\_P1 resultiert.

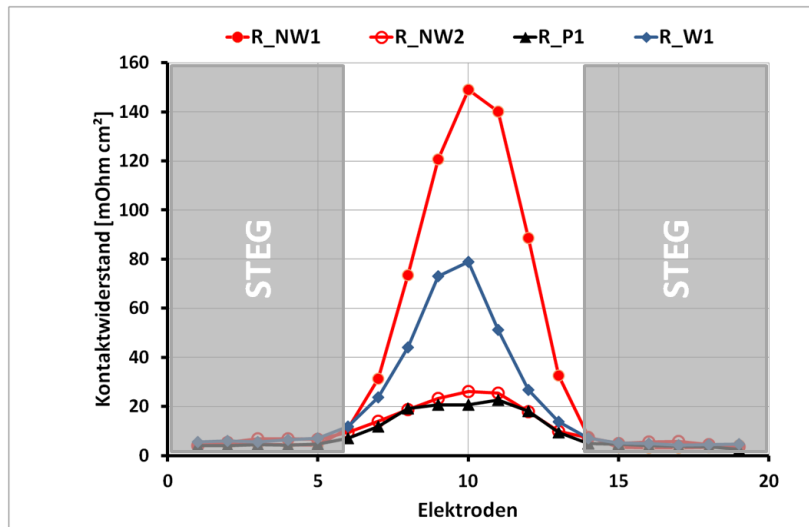


Abbildung 41: Kontaktwiderstandsverlauf innerhalb eines 1,5 mm Kanals für verschiedene Roh-GDL bei einem Assemblierungsdruck von 1 MPa.

Die Ergebnisse der 1,1 mm und 2 mm breiten Kanäle werden im Folgenden durch den Anpressdruck oder den Kontaktwiderstand in der Mitte des Kanals in Bezug auf die Kanalbreite dargestellt. Wie in Abbildung 42 zu sehen, verhalten sich die beiden zuvor beschriebenen Gruppen auch für die weiteren Kanalbreiten sehr ähnlich. Die Anpressdrücke nehmen, wie zu erwarten, mit der Breite der Kanäle stark ab. Je schmaler die Kanäle werden, desto ausgeprägter wird die absolute Differenz im Anpressdruck zwischen den beiden Materialgruppen. Relativ zueinander verhalten sich die Anpressdrücke jedoch umgekehrt, d. h. im 1,1 mm Kanal besteht ein Verhältnis der Anpressdrücke von 4, im 2 mm Kanal von 10. Die Abnahme des Anpressdruckes bezogen auf die Kanalbreite ist für die Materialien R\_NW1 und R\_W1 mit 0,038 MPa deutlich geringer als für die Materialien R\_NW2 und R\_P1 (0,135 MPa).

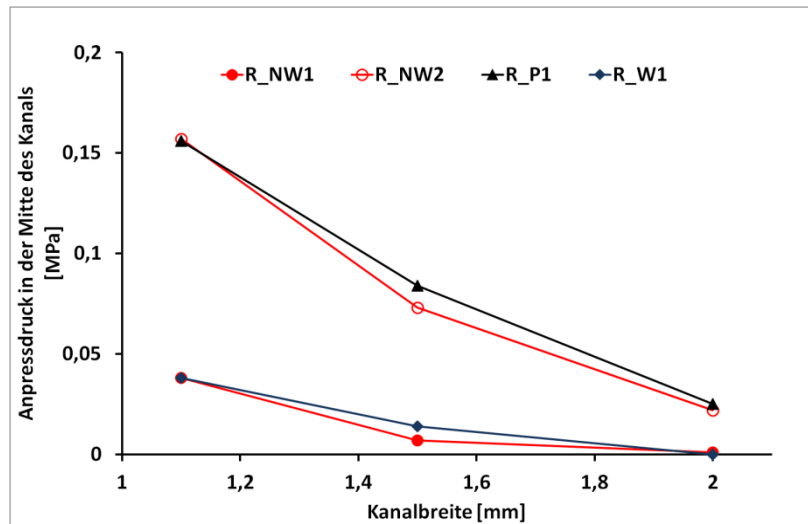


Abbildung 42: Verlauf der Anpressdrücke in der Mitte des Kanals für verschiedene Kanalbreiten.

Die Kontaktwiderstände zeigen ein umgekehrtes Verhalten (Abbildung 43) wie die Anpressdrücke. Je breiter die Kanäle werden, desto markanter werden die Unterschiede in den Kontaktwiderständen. Es ist auffällig, dass im 1,1 mm Kanal, in dem der Unterschied zwischen den Anpressdrücken am größten ist, die Kontaktwiderstände am nächsten beieinander liegen. Umgekehrt gilt das Gleiche für den 2 mm Kanal. Hier liegen die Anpressdrücke nah beieinander, die Kontaktwiderstände divergieren jedoch am stärksten. Dieses Verhalten ist durch den exponentiellen Verlauf der Kontaktwiderstände begründet. Im Bereich geringer Anpressdrücke sind schon bei kleinen Änderungen starke Auswirkungen auf den Kontaktwiderstand zu beobachten. Bei hohen Anpressdrücken bleibt der Kontaktwiderstand jedoch beinahe konstant, so dass Änderungen des Anpressdruckes im Kontaktwiderstand kaum auffallen. Es unterstreicht wiederum, dass es wichtig ist den Anpressdruck soweit zu steigern, dass der Kontaktwiderstand nicht mehr im hochdynamischen Bereich liegt.

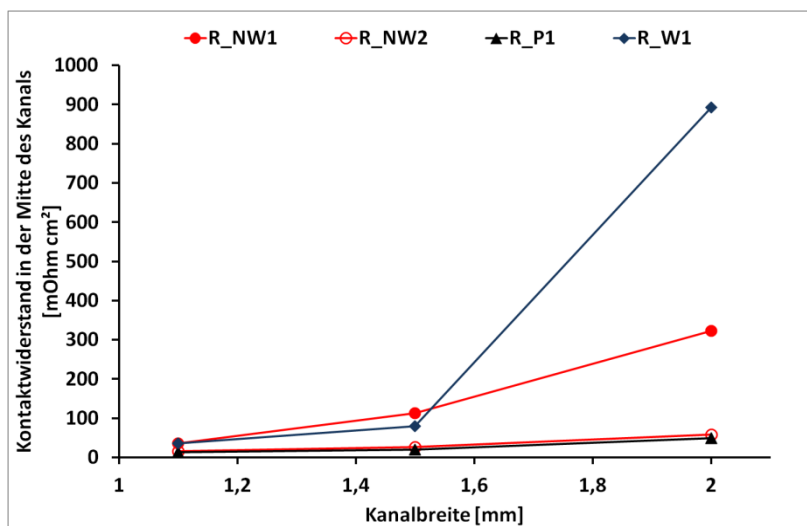


Abbildung 43: Verlauf der Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals für verschiedene Kanalbreiten.

### Ausgerüstete Materialien

In Abbildung 44 sind die Verläufe des Anpressdruckes der unausgerüsteten Materialien (R\_NW1 und R\_NW2) und der ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem 1,5 mm breiten Kanal gegenübergestellt. Der Anpressdruck der beiden NW1 Materialien scheint beinahe unverändert auf sehr niedrigem Niveau zu bleiben, wohingegen eine deutliche Erniedrigung des Anpressdruckes für die NW2 Materialien zu erkennen ist. Folglich muss der Imprägnierungsprozess oder die Beschichtung einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der NW2-GDL besitzen. Durch das Kalandrieren während des Imprägnierungsprozesses kann eine plastische Verformung des Materials durch ein Setzen der Fasern verursacht werden, so dass die Kompressibilität des Materials etwas geringer wird. Dies könnte sich auf den Anpressdruck des Materials auswirken.

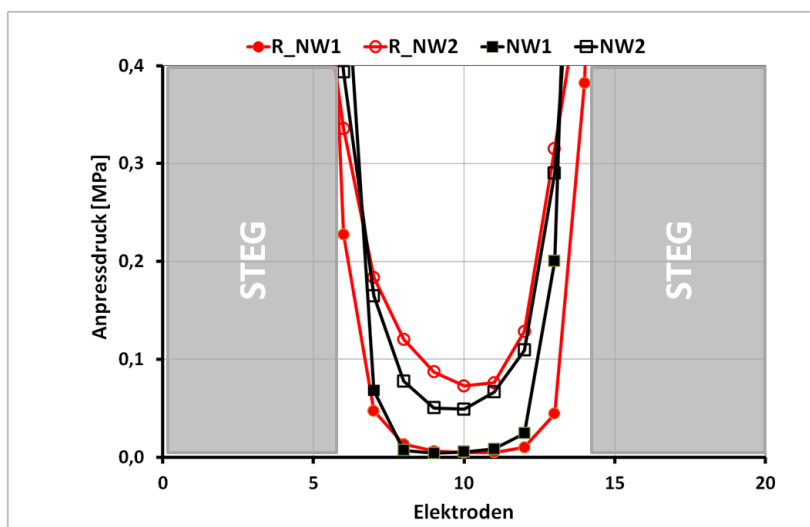


Abbildung 44: Vergleich der Anpressdrücke im 1,5 mm breiten Kanal der Rohmaterialien (R\_NW1 und R\_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2).

Die entsprechenden Kontaktwiderstände sind jedoch für die ausgerüsteten Materialien deutlich höher als für die Rohmaterialien (Abbildung 45). Neben den unterschiedlichen Anpressdrücken werden die Kontaktwiderstände der ausgerüsteten Materialien durch die MPL beeinflusst. Wird der Kontaktwiderstand von R\_NW2 mit dem Anpressdruck in der Mitte des Kanals von NW2 berechnet, so ergibt sich ein Kontaktwiderstand von 36 mOhmcm<sup>2</sup>. Der tatsächliche Kontaktwiderstand von NW2 liegt bei gegebenem Druck allerdings bei 64 mOhmcm<sup>2</sup>. Ähnlich verhält es sich bei den Materialien R\_NW1 und NW1, bei denen ein Kontaktwiderstand von 163 mOhmcm<sup>2</sup> erwartet würde, der tatsächliche jedoch bei 350 mOhmcm<sup>2</sup> liegt. Dies liegt an dem höheren intrinsischen Widerstand der MPL im Vergleich zu reinen Karbonfasern. Dadurch wird die Druckabhängigkeit des Kontaktwiderstandes weiter verstärkt, so dass der Kontaktwiderstand ca. um den Faktor 2 erhöht wird, wie in Abbildung 45 zu erkennen ist.

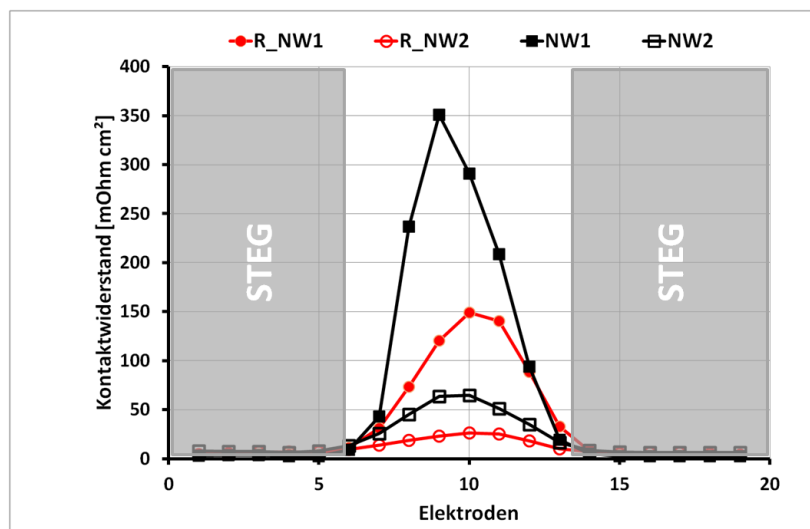


Abbildung 45: Vergleich der Kontaktwiderstände im 1,5 mm breiten Kanal der Rohmaterialien (R\_NW1 und R\_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2).

Die Anpressdrücke in der Mitte des Kanals für verschiedene Kanalbreiten sind in Abbildung 46 dargestellt. Die zuvor beschriebene Erniedrigung des Anpressdruckes für NW2 im Vergleich zu R\_NW2 setzt sich auch in den anderen Kanalbreiten fort. Je kleiner die Kanalbreite, desto ausgeprägter wird die absolute Differenz zwischen beiden Materialien. Die Anpressdrücke für NW1 sind denen von R\_NW1 sehr ähnlich. Anscheinend besitzt diese GDL eine Struktur, welche durch die Veredelungsprozesse nicht beschädigt werden kann.

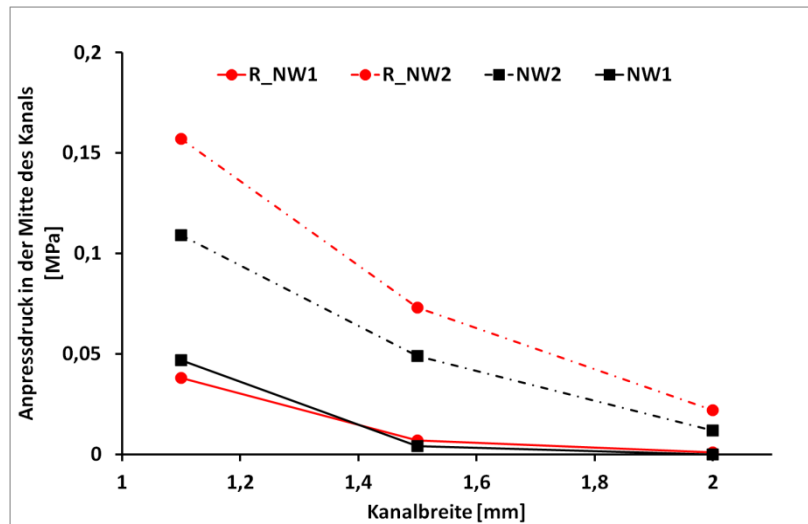


Abbildung 46: Vergleich der Anpressdrücke in der Mitte des Kanals bei verschiedenen Kanalbreiten für unausgerüstete Materialien (R\_NW1 und R\_NW2) sowie für ausgerüstete Materialien (NW1 und NW2).

Die Kontaktwiderstände spreizen sich bedeutend weiter auf (Abbildung 47). Hier ist der Widerstand von NW1 besonders hervorzuheben. Im 2 mm Kanal wurde ein Kontaktwiderstand von  $>3000 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  gemessen, was über eine Größenordnung höher als der Kontaktwiderstand von NW2 ist und gleichbedeutend mit einem Abheben der GDL von der CCM ist. Des Weiteren ist anzumerken, dass der Kontaktwiderstand von NW2 durchweg niedriger als bei R\_NW1 liegt und dies trotz der erhöhten Kontaktwiderstände bedingt durch die MPL.

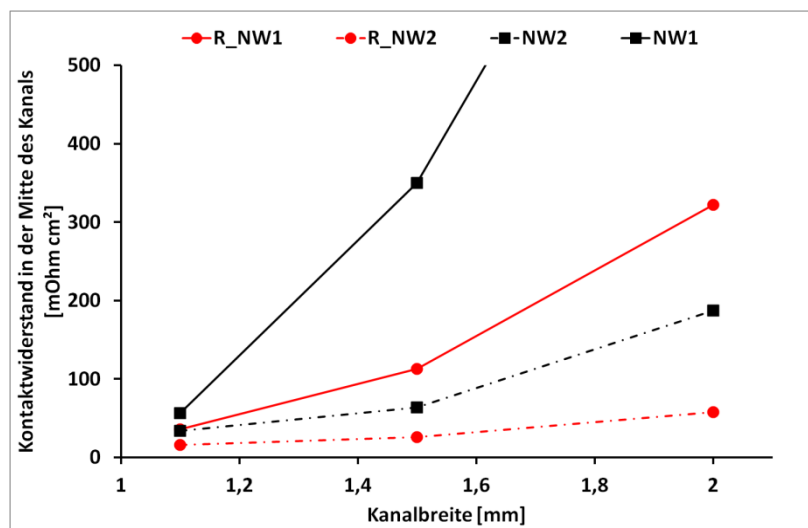


Abbildung 47: Vergleich der Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals bei verschiedenen Kanalbreiten für unausgerüstete Materialien (R\_NW1 und R\_NW2) sowie für ausgerüstete Materialien (NW1 und NW2).

## 6.2. Schermessung

Zur Untersuchung des Einflusses der Spaltbreite in der Schermessung wurden drei Materialien mit unterschiedlichen Karbonisierungstemperaturen angefertigt. Hierdurch sollten die Fasern unterschiedliche Graphitisierungsstufen erreichen und somit



unterschiedliche Schermodule aufweisen. Je weiter die Graphitisierung fortgeschritten ist, desto niedriger wird der Schermodul. Alle drei Materialien wurden mit einem 0,8 mm Spalt und ohne Spalt gemessen (Abbildung 48). Die Werte ohne Spalt liegen um eine Größenordnung höher (12-16 MPa) als die mit einem 0,8 mm Spalt gemessenen Werte (ca. 1 MPa). Die Werte mit Spalt liegen alle im Bereich der Schwankung der Messung ( $\pm 0,1$  MPa), so dass nicht von signifikanten Unterschieden zwischen den Materialien gesprochen werden kann. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass die unterschiedliche Graphitisierung der Materialien auch eine Auswirkung auf den Schubmodul mit Spalt hat. Die ansteigenden Schermodule dieser Testreihe lassen dies zumindest vermuten. Die Ergebnisse ohne Spalt zeigen deutliche Unterschiede je nach Karbonisierungstemperatur. Das Material, welches den niedrigsten Temperaturen ausgesetzt war, zeigt den höchsten Schermodul (16,86 MPa). Dementsprechend zeigt das Material, welches den höchsten Temperaturen ausgesetzt war, mit 12,46 MPa den niedrigsten Schermodul.

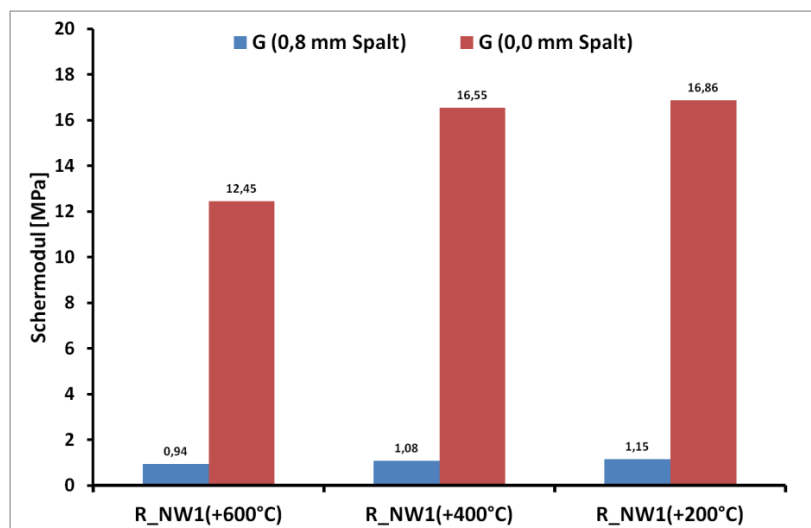


Abbildung 48: Schermodule mit 0,8 mm Spalt (Blau) und ohne Spalt (Rot) des Materials R\_NW1 mit unterschiedlichen Karbonisierungstemperaturen.

Folglich zeigen die Ergebnisse ohne Spalt eine Abhängigkeit vom Grad der Graphitisierung. Da der strukturelle Aufbau der GDL, d.h. die Anordnung der Fasern im Vlies, für alle Materialien gleich ist, kann der Unterschied im Schermodul nur durch die Änderung in der Struktur des Fasermaterials bedingt sein. Da dieser Unterschied nur in den Messungen ohne Spalt so deutlich zum Vorschein kommt und die Messungen mit Spalt demgegenüber nicht so sensibel sind, ist davon auszugehen, dass bei der Messung ohne Spalt ausschließlich das Fasermaterial charakterisiert wird und nicht die Struktur des Vlieses.

Die Ergebnisse der Schermessungen mit einem 0,8 mm breiten Spalt für die unterschiedlichen GDL-Typen sind in Abbildung 49 dargestellt. Die Werte liegen für die beiden Vliesstoff-GDL (R\_NW1 und R\_NW2) bei ca. 1 MPa. Das Schermodul der auf Karbonfaserpapier basierenden GDL (R\_P1) liegt mit 8 MPa um ein Vielfaches höher,

wohingegen die GDL aus Karbonfasergewebe (R\_W1) mit 0,2 MPa den niedrigsten Schermodul aufweist

Kleemann *et. al.* [28] untersuchte ebenfalls die Schermodule von rollbaren, auf Vliestoff basierenden GDL (Roll-Good A bis C [28]) sowie Papier-GDL (TGP-H-060). In dieser Arbeit wurde die Short-Beam-Bendig Methode zur Bestimmung der Schermodule angewendet. Die Messungen ergaben mit 17 bzw. 19,5 MPa einen um Faktor 1,5 und 4 höheren Schubmodul des Papiers (TGP-H-060) im Vergleich zu den Vliesstoff GDL, welche zwischen 5 und 12,5 MPa lagen. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Materialien ist das Toray TGP-H-060 keine rollbare GDL und daher deutlich dicker und steifer, weswegen die Ergebnisse nicht direkt miteinander verglichen werden können. Das relative Verhalten der Papier-GDL zu den Vliesstoff-GDL ist jedoch vergleichbar und genügt der qualitativen Unterscheidung der Materialien.

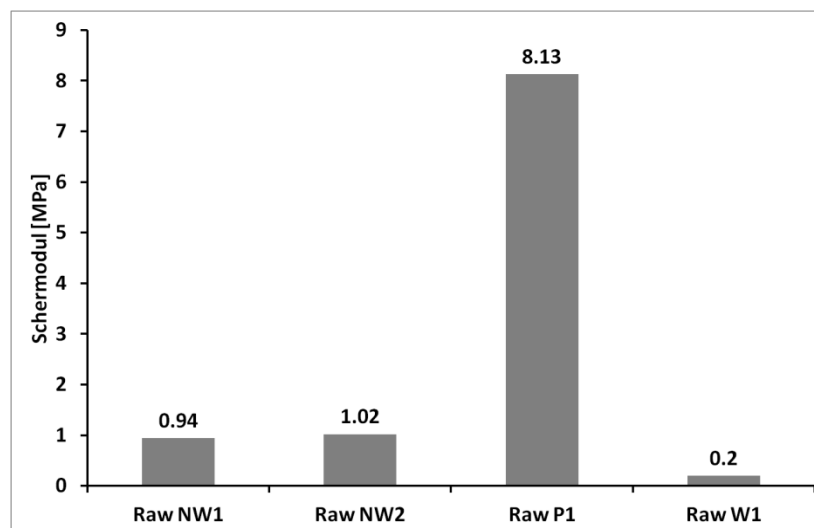


Abbildung 49: Schermodule der vier Roh-GDL.

Die Schermoduln der beiden Rohmaterialien R\_NW1 und R\_NW2 wurden auch im ausgerüsteten Zustand bestimmt (Abbildung 50). Auffällig ist der Anstieg des Schermoduls für NW1, welcher sich von 0,94 MPa auf 2,24 MPa durch die Ausrüstung etwa verdoppelt hat. Diese Entwicklung ist bei den Materialien R\_NW2 und NW2 nicht zu beobachten. Diese Materialien zeigen unabhängig von der Ausrüstung ein Schermodul von ca. 1 MPa. Der Einfluss der Ausrüstung auf den Schermodul wurde bereits von Stein [63] untersucht. Hier wurden nur Materialien, welche mit der Grundstruktur von R\_NW1 identisch waren, untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Schubmodul mit der Zunahme des Ausrüstungsgewichts steigt. Die in dieser Arbeit für R\_NW1 gefundenen Ergebnisse stimmen mit diesen Erkenntnissen überein. Es bleibt allerdings die Frage, warum dieser Zusammenhang nicht mit den auf R\_NW2 basierenden GDL bestehen bleibt.

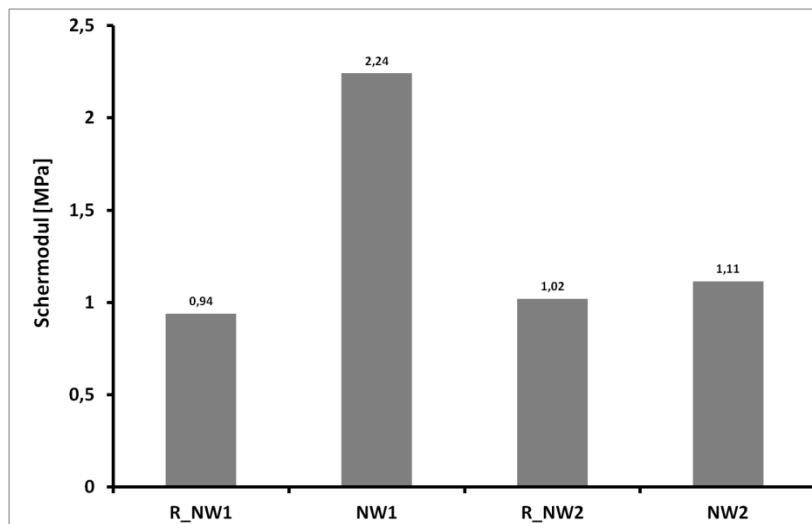


Abbildung 50: Schermodul mit 0,8 mm Spalt für die Rohmaterialien R\_NW1 und R\_NW2 sowie für die ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2.

Die Erklärung für diese Unterschiede liegt in der Art der Imprägnierung. Die Menge der Imprägnierung bezieht sich immer auf das Gewicht des Rohmaterials. Da R\_NW2 ein um 20 % geringeres Flächengewicht als R\_NW1 besitzt, ist auch die absolute Menge der Imprägnierung um 20 % geringer. Des Weiteren liegt die Porosität von R\_NW2 mit 84 % um 8 % höher als die der R\_NW1 GDL. Folglich verteilt sich bei R\_NW2 20 % weniger Masse auf 8 % mehr Raum. Es ist davon auszugehen, dass durch die weniger dichte Füllung von NW2 die Interaktion zwischen der Imprägnierung und dem Fasersubstrat noch nicht so ausgeprägt ist, dass es sich auf die mechanischen Eigenschaften der GDL auswirkt.

### 6.3. Intrusion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Intrusionsmessung unterteilt in Gesamtintrusion, Randintrusion ( $I_R$ ) und Kanalintrusion ( $I_K$ ) dargestellt. Jedes Material wurde in einem 2 mm (graue Balken) und einem 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanal vermessen. In Abbildung 51 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen GDL-Typen zu sehen. Das Papier (R-P1) zeigt mit 39  $\mu\text{m}$  im 2 mm Kanal und 7  $\mu\text{m}$  im 1,1 mm Kanal die geringsten Intrusionen aller Materialien gefolgt von R\_NW1 (65  $\mu\text{m}$  / 27  $\mu\text{m}$ ) und R\_NW2 (84  $\mu\text{m}$  / 51  $\mu\text{m}$ ). Auffallend ist die große Intrusion von R\_W1 von 198  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der sehr inhomogenen Oberfläche des Gewebes war keine eindeutige Auswertung der Bilder aus dem 1,1 mm Kanal möglich. Im Vergleich der Intrusionswerte von 1,1 mm Kanal zu 2 mm Kanal ist ein konstanter Offset von ca. 34  $\mu\text{m}$  für alle Materialien zu beobachten.

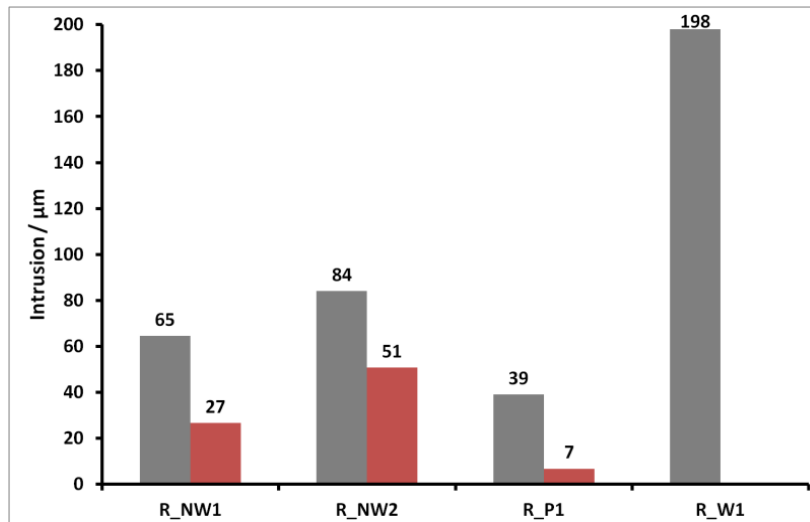


Abbildung 51: Gesamtintrusion der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.

Die Randintrusionswerte ( $I_R$ ) der Rohmaterialien sind in Abbildung 52 abgebildet. Es ist klar zu erkennen, dass die Randintrusionen mit Werten zwischen 3 und 10  $\mu\text{m}$  nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamteintrusion besitzen. Die Reihenfolge entspricht nicht der Rangfolge der Gesamteintrusion, so dass davon auszugehen ist, dass diese Werte nicht von den Materialeigenschaften abhängig sind. Die Werte liegen weiterhin im Bereich des Messfehlers der Messung und können für eine weitere Auswertung nicht herangezogen werden.

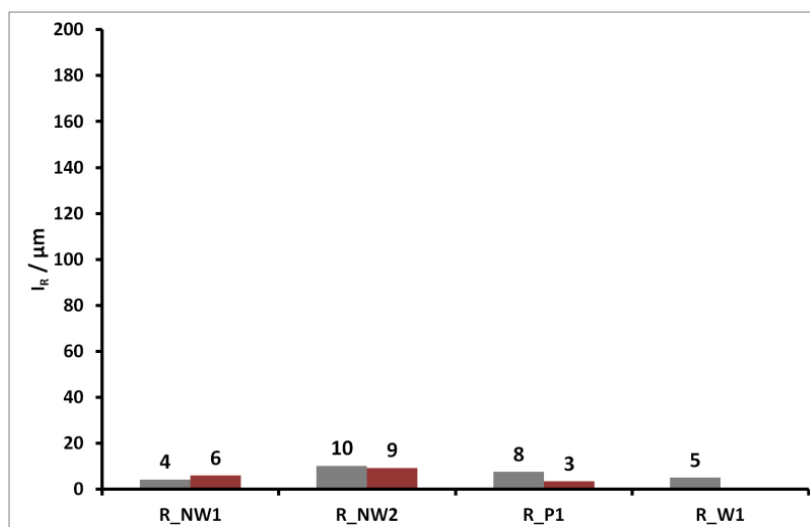


Abbildung 52: Randintrusion ( $I_R$ ) der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.

In Abbildung 53 sind die Kanalintrusionen ( $I_K$ ) dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Intrusion innerhalb des Kanals dominierend ist. Hier sind dementsprechend die gleichen Reihenfolgen wie in der Gesamteintrusion wiederzufinden.

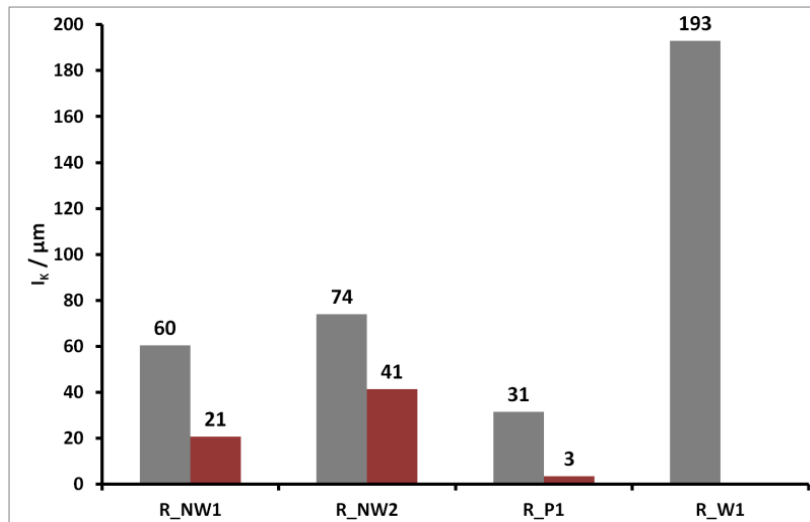


Abbildung 53: Kanalintrusion ( $I_k$ ) der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.

Den Ergebnissen der ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2 sind die Werte der Rohmaterialien R\_NW1 und R\_NW2 gegenübergestellt, um den Einfluss der Ausrüstung zu verdeutlichen. Durch die Ausrüstung wurden die Intrusionswerte von NW1 deutlich verringert. So senkte sich die Intrusion im 2 mm Kanal von 65  $\mu\text{m}$  auf 20  $\mu\text{m}$ , im 1,1 mm Kanal von 27  $\mu\text{m}$  auf 10  $\mu\text{m}$ . Dieses Verhalten konnte bei NW 2 trotz identischer Ausrüstung so nicht beobachtet werden. Bei diesem Material ist eine Verringerung der Intrusion um 5  $\mu\text{m}$  im 2 mm Kanal und um 8  $\mu\text{m}$  im 1,1 mm Kanal zu erkennen. Ein Trend ist demnach zu vermuten, da die Werte allerdings im Bereich des Messfehlers liegen, kann nicht von einem signifikanten Unterschied ausgegangen werden. Die Begründung für dieses Verhalten ist die gleiche wie bereits bei der Auswirkung der Ausrüstung auf das Schermodul angeführt. Die Füllmasse der Imprägnierung wirkt sich bei NW2 nicht so stark aus wie bei NW1, da hier ein deutlich größeres Hohlvolumen vorhanden ist.

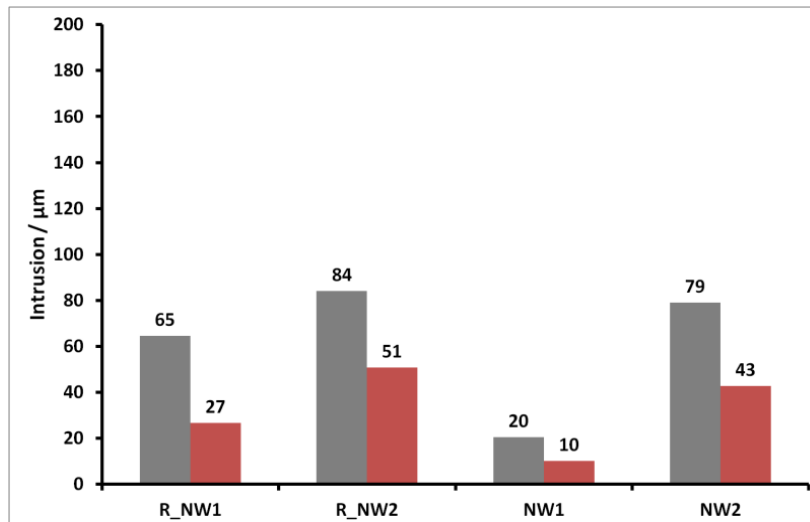


Abbildung 54: Vergleich der Gesamtintrusion der Rohmaterialien (R\_NW1 und R\_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.

Die Randintrusion ( $I_R$ ) (Abbildung 55) liegt auch bei den ausgerüsteten Materialien mit Werten zwischen 1-14  $\mu\text{m}$  sehr niedrig und im Bereich des Messfehlers, so dass hier keine ausschlaggebenden Unterschiede zwischen den Materialien festgestellt werden können.

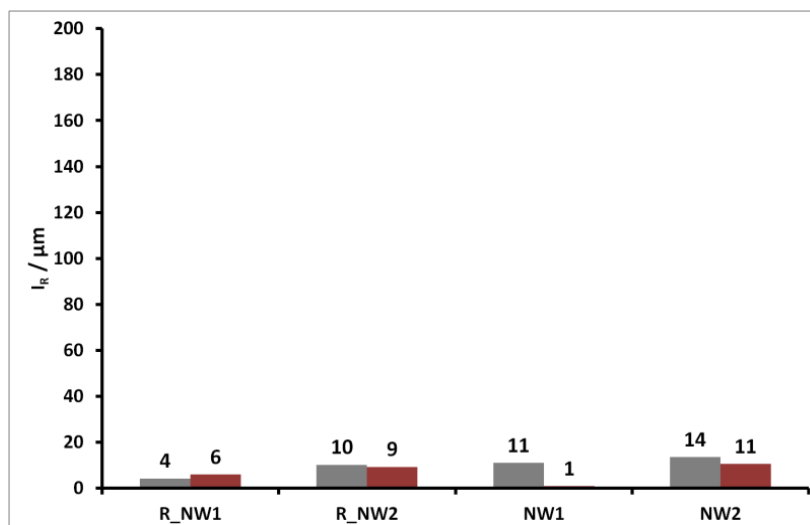


Abbildung 55: Vergleich der Randintrusion ( $I_R$ ) der Rohmaterialien (R\_NW1 und R\_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem Flowfield 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.

Die Kanalintrusion ( $I_K$ ) spiegelt somit die Gesamtintrusion wider und lässt keine neuen Schlüsse zu. Das Material NW1 zeigt mit 9  $\mu\text{m}$  eine um den Faktor 7,2 geringere Intrusion als das Material NW2. Auffallend ist jedoch, dass NW1 sowohl im 1,1 mm als auch im 2 mm Kanal die gleiche Intrusion zeigt. Dies ist vermutlich durch den Messfehler bedingt. Betrachtet man die Randintrusion dieses Materials, so wird deutlich, dass hier einen klarer Unterschied zwischen dem 1,1 mm und dem 2 mm

Kanal zu erkennen ist. Es ist also davon auszugehen, dass im 2 mm Kanal eine leicht höhere Intrusion zu beobachten ist als im 1,1 mm Kanal.

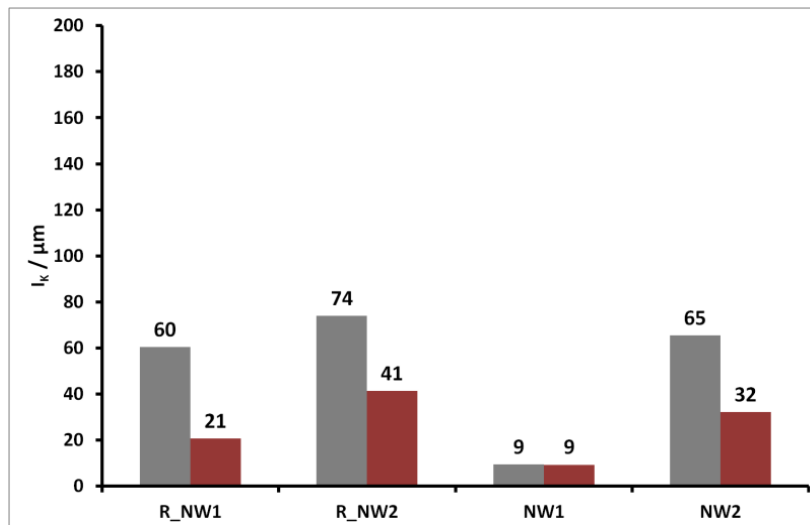


Abbildung 56: Vergleich der Kanalintrusion ( $I_k$ ) der Rohmaterialien (R\_NW1 und R\_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.

#### 6.4. Differenzdruckmessung

Die Differenzdruckmessungen wurden ebenfalls in einem 1,1mm und in einem 2 mm breiten Kanal durchgeführt. Da die Länge der einzelnen Kanäle aufgrund der konstanten Fläche der Zelle und somit durch Änderungen der Kanalführung unterschiedlich war, ist ein direkter Vergleich der absoluten Werte beider Messungen nicht möglich. Es ist jedoch möglich, das Verhalten der Materialien untereinander in beiden Kanalbreiten relativ miteinander zu vergleichen. Da das 2 mm Flowfield nur einen einzigen Kanal besitzt, ist der Gesamtweg durch die Zelle deutlich länger als bei der 3 mäandrigten Struktur des 1,1 mm Flowfields. Dadurch sind deutlich höhere Druckabfälle im Flowfield mit 2 mm breiten Kanälen als im Flowfield mit 1,1 mm breiten Kanälen zu erwarten. Die Ergebnisse der Rohmaterialien im 2 mm Kanal sind in Abbildung 57 (links) dargestellt. R\_W1 zeigt einen deutlich höheren Druckverlust als alle anderen Materialien. Mit steigenden Massenflüssen steigt der Druckverlust von 44 mbar bei 0,5 NI/min auf 213 mbar und 633 mbar entsprechend den Massenflüssen von 1 und 1,5 NI/min an. In der Grafik (Abbildung 57) ist der Ausschnitt auf 200 mbar zur besseren Differenzierung der restlichen Materialien begrenzt. Die Differenzdrücke der restlichen Materialien liegen recht nahe beieinander und zeigen ein ähnliches Verhalten mit steigenden Massenflüssen. Bei einem Massenfluss von 0,5 NI/min liegen die Werte für R\_NW1 und R\_NW2 bei 13 mbar und für R\_P1 bei 10 mbar. Mit steigenden Drücken divergieren die Werte der verschiedenen Materialien. R\_P1 zeigt hierbei die geringsten Druckverluste gefolgt von R\_NW2 und R\_NW1. Bei einem Durchfluss von 1,5 NI/min liegen die Werte entsprechend bei 70, 80 und 88 mbar.

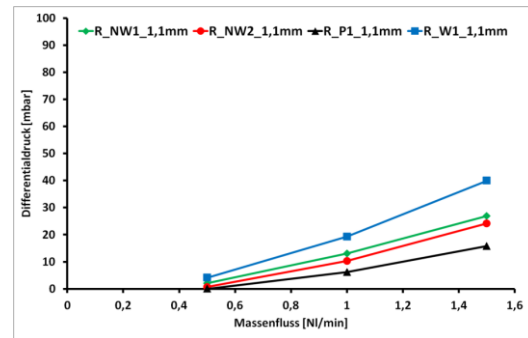
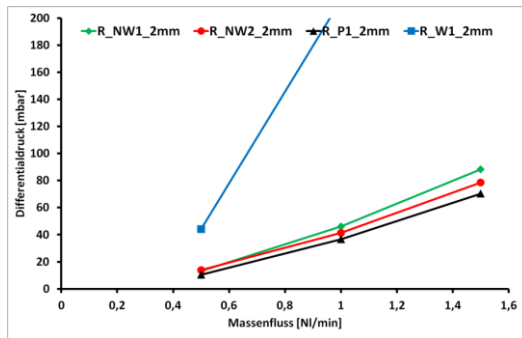


Abbildung 57: Differenzdrücke der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (links) und 1,1 mm (rechts) breiten Kanälen bei einem Überdruck von 1 bar.

Im 1,1 mm Flowfield ist die Reihenfolge der Differenzdrücke mit denen im 2 mm Flowfield identisch (Abbildung 57 rechts), der Druckabfall von R\_W1 ist im Vergleich allerdings nicht so drastisch. Die niedrigsten Differenzdrücke liegen für R\_P1 bei 0, 6 und 15 mbar entsprechend den Massenflüssen von 0,5, 1 und 1,5 NI/min. Die höchsten Druckverluste zeigt R\_W1 mit 4, 19 und 34 mbar. Die beiden Vliesmaterialien liegen mittig zwischen den beiden anderen Materialien. R\_NW2 zeigt dabei einen leicht geringeren Druckverlust als R\_NW1.

Werden die Materialien ausgerüstet, so verringert sich der Druckverlust über die Zelle mit 2 mm breiten Kanälen (Abbildung 58 links). Die Druckdifferenz verringert sich bei R\_NW1 zu NW1 um ca. 42 % und von R\_NW2 zu NW2 zwischen 50-60 %. Die Reduzierung des Druckverlustes für NW1 ist durch die geringere Intrusion nachvollziehbar. Diese Erklärung zählt allerdings nicht für NW2, da die Intrusionswerte für dieses Material in beiden Fällen, ausgerüstet und unausgerüstet, beinahe konstant blieben. Eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten ist an dieser Stelle nicht zu finden.

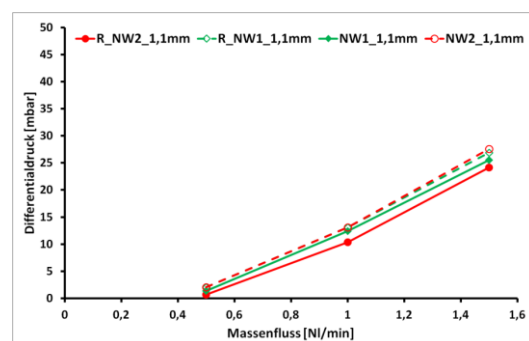
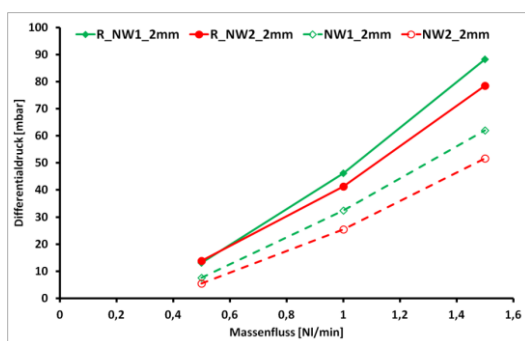


Abbildung 58: Differenzdrücke der ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2 sowie den Rohmaterialien R\_NW1 und R\_NW2 in einem Flowfield mit 2 mm (links) und 1,1 mm (rechts) breiten Kanälen bei einem Überdruck von 1 bar.

Im Flowfield mit 1,1 mm breiten Kanälen ist keine Verringerung des Differenzdruckes durch eine Ausrüstung der Materialien zu erkennen (Abbildung 58). Ein gegenteiliges Verhalten ist sogar zu vermuten, da die beiden ausgerüsteten Materialien NW1 und



NW2 die höchsten Differenzdrücke aufweisen. Die Unterschiede sind allerdings sehr gering, so dass man nicht von signifikanten Unterschieden sprechen kann.

### 6.5. In-Situ Ergebnisse

Die Ergebnisse der Strom- Spannungskennlinien sind entsprechend der Kanalbreite von 1 mm in Abbildung 59 und 2 mm in Abbildung 60 dargestellt. Die Messungen im 1 mm Kanal zeigen keinen erkennbaren Unterschied zwischen den beiden Materialien NW 1 und NW2. So kann davon ausgegangen werden, dass die mechanische Optimierung in NW2 keinen Einfluss auf die Stofftransporteigenschaften verursacht hat.

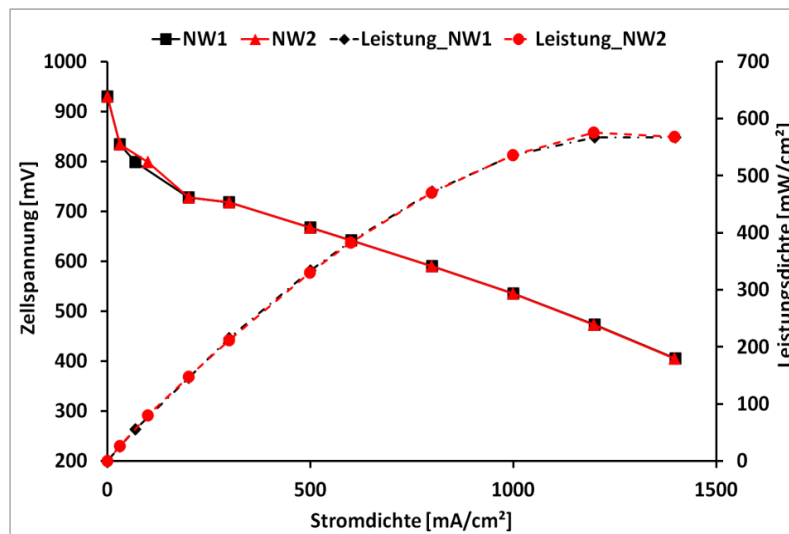


Abbildung 59: Strom- Spannungskennlinien und Leistungsdichte für NW1 (schwarze Quadrate) und NW2 (rote Kreise) in einem Flowfield mit 1 mm breiten Kanälen.

Im 2 mm Kanal werden die Unterschiede der beiden Materialien deutlich. Ab einer Stromdichte > 500 mA/cm² beginnen die Kennlinien zu divergieren. Bezogen auf die Spitzenleistungsdichte zeigt NW2 eine um 22% höhere Leistung als NW1.

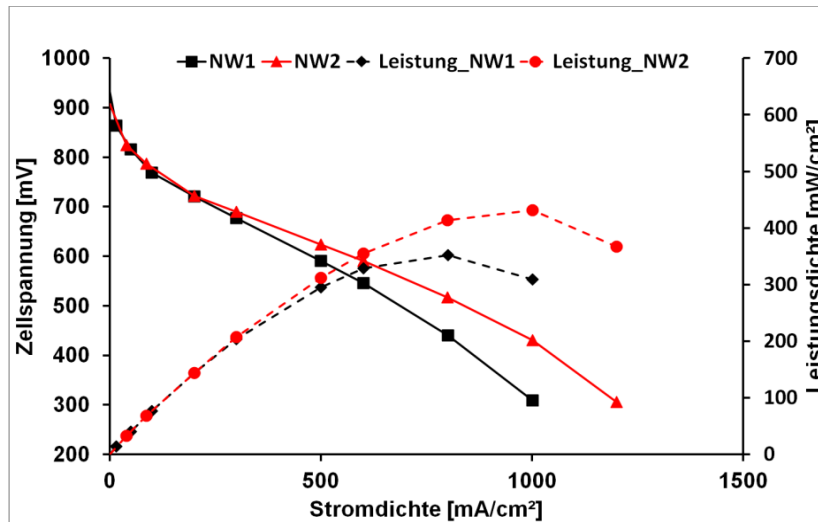


Abbildung 60: Strom- Spannungskennlinien und Leistungsdichte für NW1 (schwarze Quadrate) und NW2 (rote Kreise) in einem Flowfield mit 2 mm breiten Kanälen.

Weiterhin ist auch erkennbar, dass die Zelle mit dem 2 mm Flowfield nicht die Stromdichten erreicht ( $NW1=1000 \text{ mA/cm}^2$  und  $NW2=1200 \text{ mA/cm}^2$ ) wie die Zelle mit dem 1 mm Flowfield ( $1400 \text{ mA/cm}^2$ ). Im 1 mm Flowfield scheint ein Fluten der GDL unter den Stegen bei den gemessenen Stromdichten nicht vorzukommen. Im 2 mm Flowfield deuten die Strom-Spannungskurven jedoch auf einen beginnenden Massentransporteffekt hin, da die Spannung mit steigender Stromdichte überproportional abfällt. Das Auftreten der Massentransporteffekte könnte durch die höhere lokale Stromdichte unterhalb der Stege im 2 mm Flowfield begründet sein. Da in der Mitte des Kanals ein sehr hoher Kontaktwiderstand herrscht, konzentriert sich die Stromproduktion auf den Bereich unterhalb der Stege. Dieser Bereich ist bei einem 1 mm Flowfield größer bzw. der Bereich hoher Kontaktwiderstände deutlich geringer, so dass sich die lokale Stromdichte auf einen größeren Bereich verteilen kann.

Im vorangegangenen Teil wurden die Ergebnisse der einzelnen Messungen vorgestellt und für sich diskutiert. Es zeigte sich, dass der Anpressdruck in der Mitte des Kanals je nach GDL-Grundtyp stark variieren kann. Die vier Rohmaterialien teilten sich in zwei Gruppen, zum einen R\_P1 und R\_NW2 mit deutlich höheren Anpressdrücken und zum anderen R\_NW1 und R\_W1 mit deutlich niedrigeren Anpressdrücken. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Ausrüstung von R\_NW2 eine leichte Reduzierung des Anpressdruckes verursacht, was auf den Imprägnierungsprozess zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz ist der Anpressdruck weiterhin deutlich höher verglichen zur Referenz. Die Kontaktwiderstände verhielten sich entsprechend den Anpressdrücken, d. h. R\_P1 und R\_NW2 zeigten sehr niedrige Kontaktwiderstände im Vergleich zu R\_NW1 und R\_W1. Auffällig ist die große Differenz der Kontaktwiderstände zwischen diesen beiden Materialien, obwohl die Anpressdrücke sehr nahe beieinander liegen. Dies ist durch die exponentielle Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes vom Anpressdruck begründet. Folglich haben kleine Veränderungen im Anpressdruck bei geringen Drücken große Auswirkungen auf den Kontaktwiderstand.

---

Die Ergebnisse der Schermessung zeigten eine starke Abhängigkeit des Schermoduls von der Spaltbreite sowie vom Graphitisierungsgrad der GDL. Durch die Untersuchung der Ergebnisse der Schermoduln für verschiedene Graphitisierungsgrade konnte gezeigt werden, dass die Schermessung ohne Spalt ausschließlich die Eigenschaften des Fasermaterials wiedergibt. Durch die Einführung eines Spaltes wird die Struktur der GDL untersucht, was letztendlich der wichtige Parameter zur GDL-Charakterisierung ist. Die Untersuchung der verschiedenen GDL-Grundtypen zeigte, dass das Papier den höchsten Schermodul besitzt (ca. 8 MPa) und die Vliesstoffe mit einem Schermodul von ca. 1 MPa deutlich dahinter zurück bleiben. Das Gewebe (R\_NW1) zeigte mit 0,2 MPa den geringsten Schermodul. Weiterhin wurde der Einfluss der Imprägnierung auf den Schermodul untersucht. Hierbei zeigte sich für NW1 eine deutliche Steigerung des Schermoduls, wohingegen dieser Effekt für NW2 nicht beobachtet werden konnte. Dies ist auf die Dichte der Ausrüstung zurückzuführen, d.h. bei NW2 reicht die Füllmasse noch nicht aus, um eine starke Interaktion zwischen Fasern und Füllung hervorzurufen.

Die Intrusionsmessungen zeigten die geringste Intrusion für das Papier (R\_P1), gefolgt von R\_NW1 und R\_NW2. R\_W1 zeigte ungleich höhere Intrusionswerte. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Randintrusion keinen nennenswerten Anteil an der Gesamtintrusion besitzt und im Bereich des Messfehlers liegt und für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt werden muss. Die Intrusionswerte der ausgerüsteten Materialien verhielten sich analog zum Schermodul der ausgerüsteten Materialien, d.h. bei NW1 ist eine klare Verringerung der Intrusion zu erkennen, wohingegen die Intrusion für NW2 gegenüber R\_NW2 beinahe unverändert bleibt. Hier kann auch der gleiche Effekt wie bei der Untersuchung des Schermoduls als Erklärung angeführt werden, d.h. die Füllung von NW2 ist nicht ausreichend, um eine signifikante Veränderung der mechanischen Eigenschaften herbeizuführen.

Die Differenzdruckmessungen der unausgerüsteten Materialien zeigen für beide Kanalbreiten ein identisches Verhalten. Die Papier-GDL verursacht die geringsten Druckverluste gefolgt von den beiden Vliesstoffen (R\_NW2 und R\_NW1). Das Gewebe (R\_W1) verursacht vor allem im 2 mm Kanal den höchsten Druckverlust. Im ausgerüsteten Zustand verringert sich der Druckverlust im 2 mm Kanal deutlich. Dies ist für NW1 aufgrund der geringeren Intrusion in den Kanal nachvollziehbar, diese Erklärung ist für NW2 allerdings nicht gültig, da hier die Intrusion konstant blieb. Im 1,1 mm Kanal sind nur geringfügige Unterschiede zwischen den ausgerüsteten und unausgerüsteten Materialien zu erkennen.

Letztendlich wurden beide ausgerüsteten Materialien in-situ charakterisiert. Hierzu wurden beide Materialien sowohl in einer Brennstoffzelle mit 1 mm breiten als auch mit 2 mm breiten Kanälen verbaut und die Leistungskennlinien bestimmt. Es zeigt sich, dass im 1 mm Kanal keine unterschiedlichen Leistungen zu erkennen sind, wohingegen im 2 mm Kanal ein deutlicher Leistungsunterschied zwischen den beiden Materialien zum Vorschein kommt. NW2 kann eine um 22% höhere Spitzenleistung

erreichen als NW1, was hauptsächlich auf die deutlich geringeren Kontaktwiderstände an der GDL/CCM Grenzfläche innerhalb des Kanals zurückzuführen ist.

Zusammenfassend sind die Verhältnisse der verschiedenen Materialien in folgender Tabelle (Tabelle 3) immer in Bezug zur Referenz (R\_NW1) dargestellt. Sofern eine Unterscheidung in Kanalbreiten stattgefunden hat, sind hier die Werte des 2 mm Kanals in Betracht gezogen worden.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Messergebnisse. Alle Materialien sind in Bezug auf das Referenzmaterial R\_NW1 dargestellt. Bei Unterscheidungen in verschiedenen Kanalbreiten sind hier die Daten aus dem 2 mm Kanal berücksichtigt worden.

	Streifenmessung	Schermessung	Intrusion	Differenzdruck	In-Situ
R_NW1	0	0	0	0	
R_NW2	+	0	+	-	
R_P1	+	+	-	--	
R_W1	0	-	++	+	
NW1	0	+	-	-	0
NW2	+	0	+	--	+

Im folgenden Teil der Diskussion sollen nicht nur die Ergebnisse der einzelnen Messungen betrachtet werden, sondern auch weiterführende Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen genauer untersucht werden. Die neue Methode zur Bestimmung des Anpressdruckes sowie des Kontaktwiderstandes in der Mitte des Kanals ermöglicht systematische Einblicke bezüglich der Ohmschen Widerstände innerhalb einer Zelle. Aus diesem Grund sollen die Anteile der ohmschen GDL-Widerstände ins Verhältnis zueinander gesetzt werden, um den tatsächlichen Einfluss der Kontaktwiderstände besser zu verstehen. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Schermodulmessungen im Vergleich zu den gemessenen Anpressdrücken diskutiert. Letztendlich ergab sich aus den zuvor gezeigten Ergebnissen die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Intrusion und Differenzdruckmessung, was im abschließenden Teil dieses Kapitels behandelt werden soll.

## 6.6. Anteil des Bulkwiderstandes am Gesamtwiderstand

Wie in Kapitel 4 beschrieben, ändert sich durch die inhomogene Kompression nicht nur der Kontaktwiderstand an der GDL/CCM Grenzfläche. Durch die unterschiedliche Komprimierung der GDL variiert auch der Bulkwiderstand der GDL. Um eine Aussage darüber treffen zu können, welcher Widerstand, Bulk- oder Kontaktwiderstand, die Leistung der Zelle dominiert, müssen diese miteinander verglichen werden. In Abbildung 61 sind die Bulkwiderstände von NW1 und NW2 in Abhängigkeit der Kompression dargestellt.

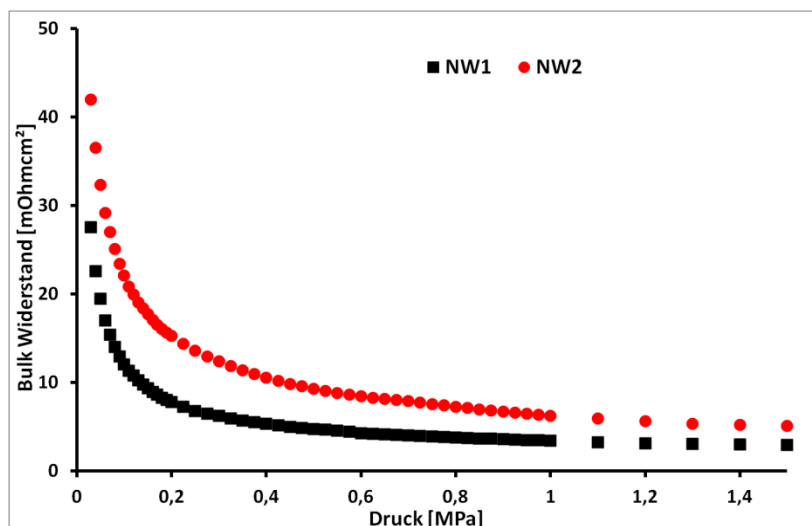


Abbildung 61: Vergleich der Bulkwiderstände von NW1 und NW2 in Abhängigkeit der Kompression.

Die Bulkwiderstände der GDL unterhalb der Stege können demnach bei einem Druck von 1 MPa abgelesen werden. Der Bulkwiderstand unterhalb der Stege für NW1 liegt bei 3,4 mOhmcm<sup>2</sup> und für NW2 bei 6,2 mOhmcm<sup>2</sup>. Die Bulkwiderstände in der Mitte des Kanals können anhand des gemessenen Anpressdrucks aus dem Diagramm ermittelt werden. Im Folgenden sollen die ohmschen Widerstände innerhalb des Kanals genauer betrachtet werden, da dort die größten Veränderungen mit Änderung der Kanalgeometrie zu erwarten sind. In Tabelle 4 sind die einzelnen Widerstände der Materialien NW1 und NW2 dargestellt

Tabelle 4: Anteil des Bulkwiderstandes und des Kontaktwiderstandes am Gesamtwiderstand in der Mitte des Kanals für die Materialien NW1 und NW2 und Kanalbreiten von 1,1 mm, 1,5 mm und 2 mm Breite.

	Bulkwiderstand			Kontaktwiderstand			Gesamtwiderstand absolut		
	1,1	1,5	2	1,1	1,5	2	1,1 mm	1,5	2 mm
NW1	22	27	27	57	350	1000	79	377	---
NW2	22	36	41	34	64	187	56	100	228

Der Anpressdruck im 1,1 mm Kanal betrug für NW1 und NW2 0,047 MPa und 0,1 MPa (Abbildung 46). Die entsprechenden Bulkwiderstände liegen demnach bei 22 mOhmcm<sup>2</sup> für beide Materialien. Demzufolge konnte der grundsätzlich höhere Bulkwiderstand von NW2 durch einen erhöhten Anpressdruck in der Mitte des Kanals ausgeglichen werden. Die Kontaktwiderstände im 1,1 mm Kanal liegen bei 57 mOhmcm<sup>2</sup> und 34 mOhmcm<sup>2</sup> für NW1 und NW2, d. h. hier wirkt sich der erhöhte Anpressdruck NW2's bereits aus. Der resultierende Gesamtwiderstand der beiden Materialien (NW1=79 mOhmcm<sup>2</sup> und NW2=56 mOhmcm<sup>2</sup>) zeigt, dass der Kontaktwiderstand bereits bei der Kanalbreite von 1,1 mm dominiert. Dieser Trend ist im 1,5 mm Kanal weiter ausgeprägt. NW1 zeigt bei einem Anpressdruck von 0,004 MPa einen Bulkwiderstand von 27 mOhmcm<sup>2</sup> und einen Kontaktwiderstand von 350 mOhmcm<sup>2</sup>. Demgegenüber stehen bei NW2 36 mOhmcm<sup>2</sup> und 64 mOhmcm<sup>2</sup> für Bulk- und Kontaktwiderstand. Dies setzt sich für den 2 mm Kanal weiter fort. So liegen die

Bulkwiderstände in der Kanalmitte entsprechend der Anpressdrücke von 0 MPa und 0,012 MPa bei 27 mOhmcm<sup>2</sup> und 41 mOhmcm<sup>2</sup> für NW1 und NW2. Bei dieser Kanalbreite reicht somit der erhöhte Anpressdruck von NW2 nicht mehr aus, um den grundsätzlich höheren Bulkwiderstand des Materials auszugleichen. Die Kontaktwiderstände liegen bei >1000 mOhmcm<sup>2</sup> für NW1, was eines Abhebens der GDL von der Elektrode gleich kommt, und bei 187 mOhmcm<sup>2</sup> für NW2. Der erhöhte Bulkwiderstand von NW2 ist demnach gegenüber dem Kontaktwiderstand zu vernachlässigen.

Aus Abbildung 62 wird deutlich, dass der grundsätzlich höhere Bulkwiderstand von NW2 durch den erhöhten Anpressdruck in der Mitte des Kanals bei den gemessenen Kanalbreiten immer ausgeglichen wird und der Gesamtwiderstand in der Mitte des Kanals immer geringer ist als der von NW1.

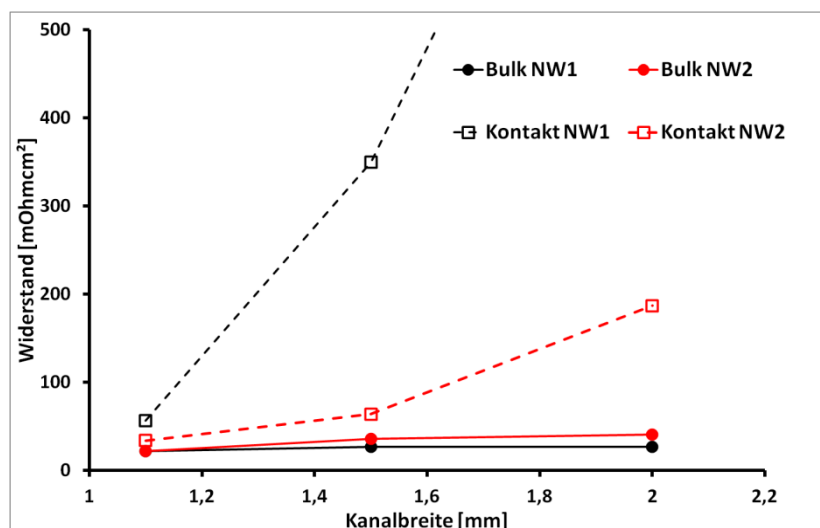


Abbildung 62: Verlauf der Bulk und Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals für NW1 und NW2.

Beide Widerstände gehören zur Kategorie der 1. Priorität, d.h. die Vorgabe für das neu entwickelte Material NW2 war, die Werte des Standards bestmöglich zu unterschreiten (Kapitel 5.6.1). Bezüglich des Bulkwiderstandes ist dies mit NW2 nicht gelungen. Es zeigt sich jedoch, dass sich der Kontaktwiderstand in den Kanälen dem Bulkwiderstand gegenüber dominant verhält und somit die höheren Bulkwiderstände von NW2 überkompensiert werden können. Insgesamt bedeutet dies einen geringeren ohmschen Verlust durch NW2.

Werden die Widerstände der beiden Materialien zueinander ins Verhältnis gesetzt, so beträgt der Anteil des Bulkwiderstandes von NW1 entsprechend der Kanalbreiten von 1,1 mm, 1,5 mm und 2 mm 28 %, 7 % und 3 %. Für NW2 ergeben sich Anteile von 39 %, 36 % und 17 %. Aus den gewonnenen Ergebnissen lässt sich weiterhin folgern, dass die GDL an die jeweiligen BPP Strukturen sowie an den Leistungspunkt einer Zelle angepasst werden sollten. In kleineren Kanalbreiten (< 1 mm) ist der Anteil des Bulkwiderstandes so hoch, dass sich eine deutliche Erniedrigung des

---

Gesamtwiderstandes durch einen geringeren Bulkwiderstand erreichen ließe bzw. in diesem Falle NW1 gegenüber NW2 zu bevorzugen wäre. Im umgekehrten Falle sinkt der Anteil des Bulkwiderstandes dramatisch ab, so dass in diesem Fall die mechanischen Eigenschaften des Materials im Vordergrund stehen.

Die Auswirkungen der Kanalgeometrie auf die Zelleistung wurde bereits in einigen Arbeiten untersucht [68–70]. Reum *et. al.* [69] konnte anhand lokaler Stromdichtemessungen [38] den Einfluss der Kanalgeometrie darstellen (Abbildung 63). Hierzu wurden UI-Kennlinien für verschiedene Flowfields mit Steg-zu-Kanal Verhältnissen ( $r_{rib}$ ) von 0,8 bis 0,2 ausgewertet. Dabei bedeutet ein Verhältnis von 0,8 breite Stege und schmale Kanäle, entsprechend bedeutet ein Verhältnis von 0,2 schmale Stege und breite Kanäle. Das Steg-zu-Kanal Verhältnis ( $r_{rib}$ ) wurde wie folgt definiert:

$$r_{rib} = \frac{w_{rib}}{w_{rib} + w_{chan}} \quad [41]$$

Mit  $w_{rib}$  als Breite des Steges und  $w_{chan}$  als Breite des Kanals. Aus den Messungen ist deutlich zu erkennen, dass ein hohes Steg-zu-Kanal Verhältnis für höhere Zellspannungen (>500mV) von Vorteil ist, bei niedrigeren Zellspannungen kehrt sich das Verhältnis jedoch um. Im Bereich höherer Stromdichten sind bei hohen Steg-zu-Kanal Verhältnissen die Massentransportverluste dominant. Dies konnte durch Variation der Sauerstoffkonzentration belegt werden. So beginnt der Einbruch der UI-Kennlinie bei einer mit Luft betriebenen Zelle deutlich früher als bei einer mit Sauerstoff betriebenen Zelle.

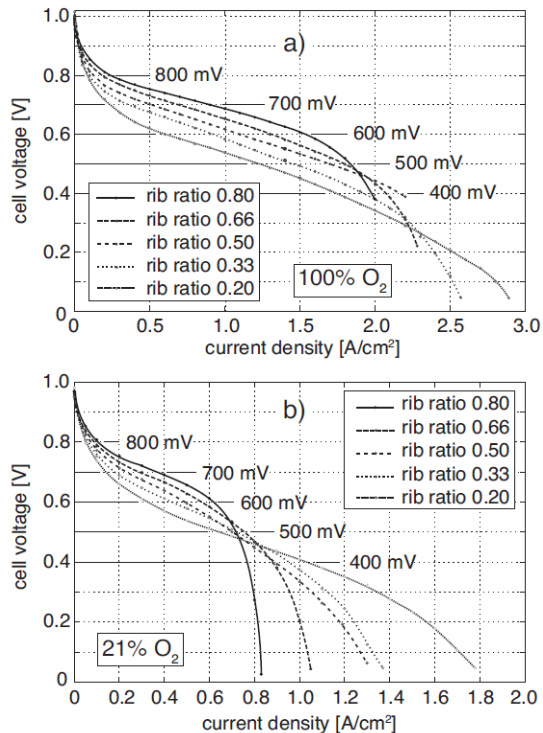


Abbildung 63: Einfluss des Steg-zu-Kanalverhältnisses auf die Zellleistung für Sauerstoffbetrieb (a) und für Luftbetrieb (b) [69].

Dies bedeutet, dass neben den ohmschen Verlusten auch Massentransporteffekte durch die Kanalgeometrie hervorgerufen werden können. Werden diese Aspekte in die vorangegangenen Überlegungen mit einbezogen, bedeutet dies für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien, dass NW1 bevorzugt für Zellen mit einem hohen Steg-zu-Kanal-Verhältnis und bei Betriebspunkten niedrigerer Stromdichten eingesetzt werden sollte. NW2 hingegen eignet sich für Flowfields mit breiten Kanälen und höheren Stromdichten, um die optimierten mechanischen Eigenschaften bestmöglich nutzen zu können. Zusammenfassend ist aus dieser Untersuchung klar geworden, dass die Komponenten einer Brennstoffzelle, im speziellen die GDL und das Flowfield, bezüglich des Anwendungsbereiches aneinander angepasst werden müssen, um bestmögliche Ergebnisse zu erreichen.

## 6.7. Diskussion zur kontinuumsmechanischen Betrachtung von Vliesstoffen

Bezogen auf die aktuellen Untersuchungen aus der Literatur, korreliert der Schermodul direkt mit dem Anpressdruck zwischen GDL und CCM in der Mitte des Kanals und bestimmt somit auch den Kontaktwiderstand an dieser Grenzfläche ([28,38,39]. Aus diesem Grund scheint es legitim, die Werte der Schermodulmessung direkt mit den Anpressdrücken, welche experimentell durch die Streifenmessung ermittelt wurden, zu vergleichen.

Die Anpressdrücke der Materialien R\_NW1 und R\_W1 unterscheiden sich im 1,5 mm Kanal mit 0,014 MPa und 0,005 MPa um den Faktor 2,8 voneinander (Abbildung 40).



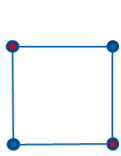
---

Die Schermoduln zeigen jedoch eine Unterscheidung um den Faktor 4,7 (Abbildung 49). Eine noch ausgeprägtere Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Schermodulmessung und den Anpressdrücken wird aus dem Vergleich der Materialien R\_NW2 und R\_P1 ersichtlich. Beide Materialien zeigen einen vergleichbaren Anpressdruck im 1,5 mm Kanal, der Schermodul der beiden Materialien steht jedoch in einem Verhältniss von 8:1 zueinander (8,13 MPa vs. 1,02 MPa). Ein bedeutend höherer Anpressdruck für R\_P1 wäre also zu erwarten gewesen.

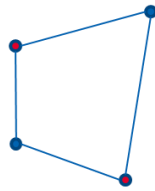
Neben den strukturellen Unterschieden zwischen den verschiedenen Rohmaterialien kann auch ein Einfluss der Ausrüstung auf den Schermodul beobachtet werden, wie in Abschnitt 6.2 diskutiert. Durch die Ausrüstung wurde der Schermodul von NW1 deutlich gesteigert, wohingegen der Schermodul von NW2 konstant blieb. Die entsprechenden Anpressdrücke spiegeln die Werte der Schermodulmessung in keiner Weise wieder. Es wäre eine Steigerung des Anpressdruckes von NW1 zu erwarten bzw. ein konstanter Anpressdruck von NW2. Es zeigt sich jedoch, dass der Anpressdruck von NW1 keine Unterschiede zu R\_NW1 aufweist und NW2 sogar einen geringeren Anpressdruck besitzt als R\_NW2. Diese Ergebnisse unterstreichen weiterhin, dass der Schermodul für eine mechanische Beschreibung der GDL nicht ausreichend ist.

Die gemessenen Anpressdrücke korrelieren im Gegensatz zu den Ergebnissen der Schubmodulmessung gut mit den beobachteten Strom- Spannungskennlinien. Nach den Ergebnissen von Freunberger *et. al.* [38,69,71] treten die Effekte der inhomogenen Kompression erst bei höheren Stromdichten zutage. Bei niedrigeren Stromdichten ist der gut kontaktierte Bereich unterhalb der Stege ausreichend für die Stromproduktion. Erst bei höheren Stromdichten kommt es unterhalb der Stege zu Diffusionsverlusten, so dass auch der Bereich im Kanal trotz nachteiliger elektrischer Kontaktierung zur Stromproduktion beiträgt. Die in dieser Arbeit gemessenen Strom- Spannungskurven widersprechen den Ergebnissen von Freundberger *et. al.* nicht [38], da die Kurven der beiden Materialien NW1 und NW2 für den 2 mm Kanal im Bereich niedriger Stromdichten koinzidieren und erst im Bereich höherer Stromdichten zu divergieren beginnen.

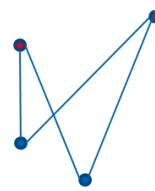
Aus den hier gefundenen Ergebnissen ergibt sich somit die Frage, inwiefern der Schermodul bzw. die Betrachtung eines Vliesstoffes unter kontinuumsmechanischen Gesichtspunkten sinnvoll ist. Eine Grundüberlegung dieser Herangehensweise ist, dass sich die Massepunkte zwar zueinander verschieben können, jedoch niemals aneinander vorbei verschoben werden können (Abbildung 64) [72,73].



Grundsystem



Zulässige  
Verformung



Unzulässige  
Verformung

Abbildung 64: Zulässige und unzulässige Verformung für kontinuumsmechanische Betrachtungen.

In einem Vliesstoff sind die einzelnen Fasern durch keine Matrix fest miteinander verbunden, wie es z. B. bei Faserverbundwerkstoffen der Fall ist. Folglich ist davon auszugehen, dass die einzelnen Fasern unter Krafteinfluss aneinander vorbei gleiten können. Dies widerspricht dem zuvor beschriebenen Ansatz der Kontinuumsmechanik. Ein detaillierterer, struktureller Ansatz zur mechanischen Beschreibung von Vliesstoffen wurde von Engelmayer *et. al.* [74] vorgestellt. In dieser Arbeit werden die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Fasern sowie die Kräuselung mit betrachtet. Des Weiteren werden Parameter des Herstellungsprozesses in die Beschreibung mit aufgenommen. Somit wird ein deutlich realistischeres Bild eines Vliesstoffes erhalten. Des weiteren ist es über einen solchen strukturellen Ansatz möglich, konkrete Metarialeigenschaften und Designvorschläge für einen Vliesstoff abzuleiten. Für zukünftige und grundlegende Entwicklungsarbeiten könnte dieser Ansatz vielversprechend sein. Einen Vliesstoff in dieser Detailtiefe zu beschreiben, verlangt jedoch ungleich größeren Aufwand und ist für die Charakterisierung einer GDL im alltäglichen Entwicklungsbetrieb sowie zur Qualitätssicherung nicht denkbar. Es zeigt jedoch, dass ein zu allgemeiner Ansatz über das Hook'sche Gesetz nicht ausreichend ist. Neben den grundsätzlichen Bedenken zu dieser Betrachtung eines Vliesstoffes, ist auch nicht klar, wie die dazu benötigten Materialkennwerte korrekt bestimmt werden können. Hierbei ist der Schermodul der wohl am schwierigsten zu bestimmende Kennwert. Dies wird durch die Ergebnisse der Schermessungen, welche in Abbildung 48 dargestellt sind, deutlich herausgearbeitet. Hierbei wurde klar, dass die Struktur der GDL nur durch einen Spalt innerhalb der Schermessung berücksichtigt werden kann. Dadurch wird der Kennwert des Schermoduls allerdings auch wieder unschärfer, da die Einflüsse, welche zu dem Ergebnissen beitragen, nicht verstanden sind. Der Vergleich verschiedener GDL-Typen zeigt große Unterschiede zwischen den verschiedenen GDL-Strukturen (Abbildung 49). Wie zuvor beschrieben, sind hier jedoch signifikante Diskrepanzen zwischen den gemessenen Schermoduln und den tatsächlich herrschenden Anpressdrücken von  $R_{NW2}$  und  $P_1$  zu erkennen. Dies zeigt deutlich, dass noch weitere Effekte, welche nicht durch das Hook'sche Gesetz berücksichtigt werden, Einfluss auf den Anpressdruck an der GDL/CCM Grenzfläche haben können.

Diese Ergebnisse heben klar hervor, dass eine direkte, experimentelle Methode zur Charakterisierung des Anpressdruckes an der GDL/CCM-Grenzfläche, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt wurde, einer kontinuumsmechanischen Simulation vorzuziehen ist. Für ein grundlegendes Verständnis der mechanischen Effekte innerhalb eines Vliesstoffes ist es angebracht, ein strukturelles Modell zu entwickeln, welches die Eigenschaften der Einzelfasern mit berücksichtigt. Dieser Ansatz würde es erlauben, gezielte und konkrete Designvorschläge für zukünftige GDL-Entwicklungen abzuleiten.

## 6.8. Differenzdruckmessung und Intrusion

Der Differenzdruck in einer Zelle kann durch mehrere Faktoren beeinflusst werden. Zum einen kann der hydraulische Querschnitt im Kanal durch Intrusion der GDL in den Gaskanal verringert werden, wodurch der Druckverlust erhöht wird [54]. Zum anderen hat die Gaspermeabilität der GDL einen Einfluss auf den Druckverlust und die Homogenität der Gasverteilung in der Zelle [75,76]. Ist die Gaspermeabilität der GDL zu hoch, ergeben sich neue, unkontrollierte Transportwege unterhalb der Stege, so dass bestimmte Bereiche der Zelle nicht genügend mit Gasen versorgt werden. Ist die Gaspermeabilität zu gering, so werden die Regionen unterhalb der Stege nicht genügend mit Gas versorgt und die Gase folgen dem vorgegebenen Weg durch die Mäanderstruktur. Dohle *et. al.* [75] konnte dies anhand zweier unterschiedlich gefärbter Flüssigkeiten darstellen. Die mit Wasser gefüllte Zelle wurde mit einer farbigen Flüssigkeit geflutet und die Ausbreitung der hydraulischen Front durch Bildaufnahmen in 2 sec.-Abständen verfolgt. In Abbildung 65 sind die Ergebnisse zweier GDL mit unterschiedlichen Gaspermeabilitäten dargestellt (Links:  $2,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ ; Rechts:  $3,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ ). Auf der linken Seite ist eine sehr homogene Verteilung zu erkennen und die hydraulische Front steigt stetig von unten nach oben. Auf der rechten Seite bilden sich bevorzugte Passagen entlang der Zellränder und die Mitte der Zelle wird deutlich geringer durchflutet.

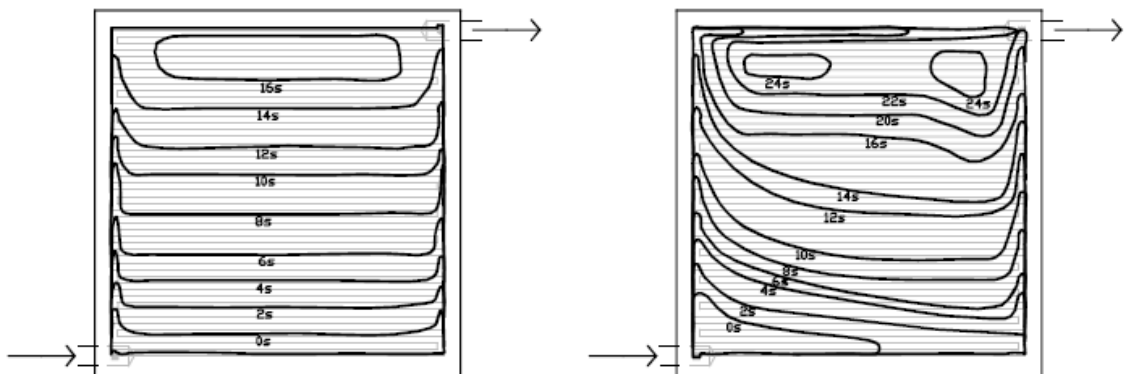


Abbildung 65: Gasdurchströmung eines Flowfields für eine GDL mit niedrigerer Gaspermeabilität (Links) und hoher Gaspermeabilität (Rechts) (adaptiert von [54]).

Des Weiteren wurde der Einfluss der Gaspermeabilität und der Porosität der GDL auf den Druckverlust in einem geraden Kanal von Saha *et. al.* [76] durch eine numerische

Simulation untersucht. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es einen hoch dynamischen Bereich der Gaspermeabilität zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-12}$  m<sup>2</sup> gibt, in dem ein großer Einfluss auf den Druckverlust besteht (Abbildung 66). Die Druckverluste bewegen sich in diesem Bereich zwischen 0,8 und 0,3 kPa. Ab Werten kleiner  $10^{-13}$  m<sup>2</sup> verhält sich die GDL wie eine undurchlässige Schicht. Umgekehrt wirkt die GDL ab Werten größer  $10^{-7}$  m<sup>2</sup> nicht mehr als nennenswerter Widerstand, so dass keine Veränderung des Druckverlustes zu beobachten ist. Ein ähnliches Verhalten, wenn auch um eine Größenordnung geringer, ist für die Porosität zu beobachten. Die Ober- und Untergrenzen liegen hier bei 1,09 kPa für eine Porosität kleiner 0,3 und bei 1,03 kPa für eine Porosität größer 0,7.

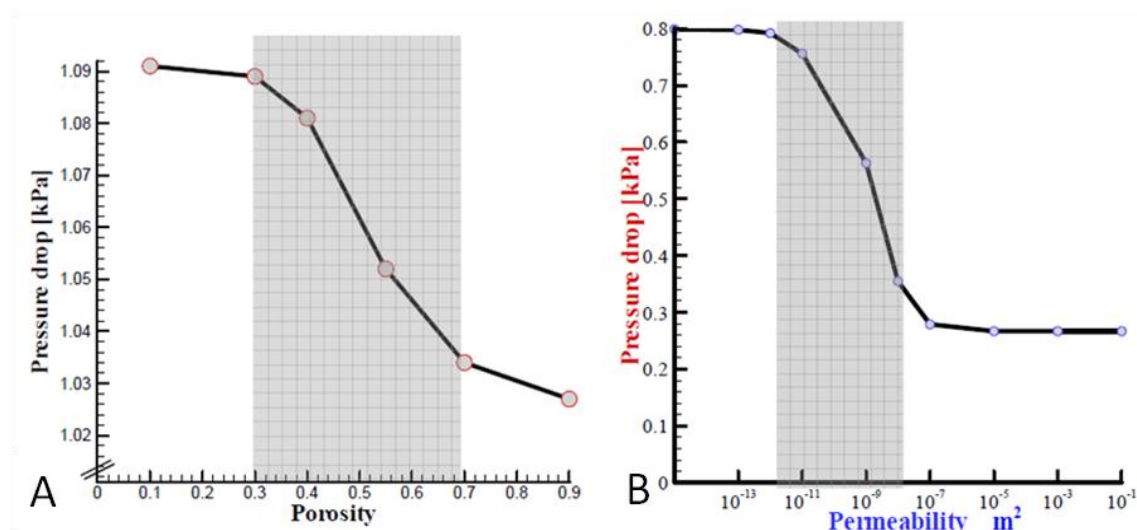


Abbildung 66: Abhängigkeit des Druckverlustes von der GDL-Porosität (A) und der IP-Gaspermeabilität (B) (nach [76]).

Diese Erkenntnisse dienen der Erklärung der Ergebnisse der Druckdifferenzmessung (Kapitel 6.4) unter Berücksichtigung der Intrusionswerte der einzelnen Materialien (Kapitel 6.3). Zunächst wäre ein deutlich höherer Druckverlust für R\_NW2 im Vergleich zu R\_NW1 zu erwarten gewesen, da die Intrusion mit 84 µm deutlich über den Werten von R\_NW1 liegt (65µm). Die Differenzdrücke im 2 mm Kanal zeigen jedoch, dass R\_NW2 einen konstant geringeren Druckverlust als R\_NW1 aufweist (Abbildung 57).

Werden die IP-Gaspermeabilitäten der Materialien (Abbildung 67) in die Betrachtung mit einbezogen, muss man von unterschiedlichen Gaspermeabilitäten je nach Position in der Zelle ausgehen. In Abbildung 67 sind die druckabhängigen Verläufe der Gaspermeabilitäten für die Materialien R\_NW1, R\_NW2 und R\_P1 dargestellt. In den Versuchszellen wurde der Assemblierungsdruck auf 1 MPa, bezogen auf die Stegfläche, eingestellt. Somit ergeben sich Gaspermeabilitäten ( $P_{\text{Steg}}$ ) von  $4,23 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup> (R\_NW1),  $8,3 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup> (R\_NW2) und  $9,7 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup> (R\_P1) unterhalb der Stege. In der Kanalmitte sind die Gaspermeabilitäten ( $P_{\text{Kanal}}$ ) von den mechanischen Eigenschaften der Materialien und der jeweiligen Kanalbreite abhängig. Aus den Ergebnissen der Streifenmessung sind die Anpressdrücke in der Mitte des 2 mm Kanal bekannt, dementsprechend können die Gaspermeabilitäten aus Abbildung 67 abgelesen

werden. R\_NW1 besitzt bei einem Anpressdruck von 0,001 MPa eine Gaspermeabilität von  $8,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ , die beiden Materialien R\_NW2 und R\_P1 zeigen einen Anpressdruck von 0,022 und 0,025 MPa und somit eine Gaspermeabilität von  $2,18 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$  und  $2,41 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ . Die Gaspermeabilitäten variieren unterhalb der Stege demnach um den Faktor 2, innerhalb des Gaskanals jedoch um eine ganze Größenordnung. Die Unterschiede innerhalb des Kanals liegen somit auch deutlich weiter im dynamischen Bereich des Druckverlustes (Abbildung 66) als unterhalb der Stege. Dies führt zu der Annahme, dass der effektive hydraulische Querschnitt von R\_NW2 im 2 mm Kanal trotz größerer Intrusion in den Kanal größer ist als der von R\_NW1. Die höhere Gaspermeabilität dominiert gegenüber der Intrusion. Der umgekehrte Effekt erklärt den Unterschied der Druckdifferenz zwischen R\_NW2 und R\_P1. Da die Gaspermeabilitäten dieser beiden Materialien sehr nahe beieinander liegen, ist hier die Differenz der Intrusion von ( $45 \mu\text{m}$ ) ausschlaggebend für den höheren Druckverlust von R\_NW2.

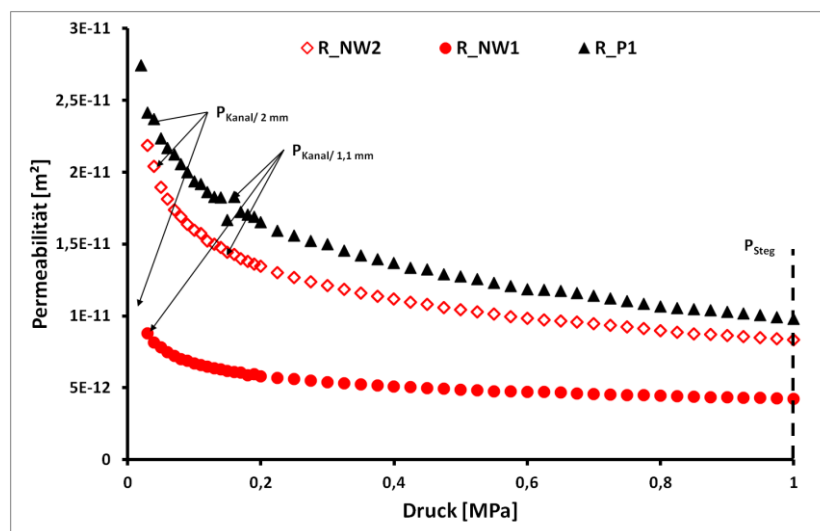


Abbildung 67: Verlauf der IP-Gaspermeabilitäten in Abhängigkeit des Druckes für die drei GDL-Grundtypen R\_NW1, R\_NW2 und R\_P1.

Die gleiche Untersuchung kann auch für die Differenzdrücke in einem 1,1 mm Kanal angewendet werden. Hier unterscheiden sich die Permeabilität bei den gegebenen Anpressdrücken in der Mitte des Kanals ( $P_{\text{Kanal}/1,1\text{mm}}$ ) von R\_NW1 mit  $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  und von R\_NW2 und R\_P1 mit jeweils  $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$  und  $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$  ebenfalls um eine Größenordnung. Folglich scheint auch in diesem Fall in den Vergleichen zwischen R\_NW1 und R\_NW2 sowie R\_NW2 und R\_P1 zum einen die Gaspermeabilität gegenüber der Intrusion zu dominieren und zum Anderen der Unterschied im hydraulischen Durchmesser ausschlaggebend zu sein.

Bei der Betrachtung des Einflusses einer Ausrüstung auf die Differenzdrücke fällt auf, dass die Differenzdrücke beider Materialien geringer werden (Abbildung 58). In einer Einzelbetrachtung von R\_NW1 und NW1 ist dies durch die stark reduzierte Intrusion von  $65 \mu\text{m}$  auf  $20 \mu\text{m}$  zu erklären. Die Gaspermeabilität (Abbildung 68) von NW1 liegt bei  $2,13 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  unterhalb des Steges ( $P_{\text{Steg}}$ ) und  $5,49 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  in der Mitte des 2 mm

Kanals und somit bereits an der unteren Grenze des dynamischen Bereichs (Abbildung 66). Demzufolge liegen die Gaspermeabilitäten des unausgerüsteten und des ausgerüsteten Materials sehr nah beieinander. Wird die Permeabilität weiter verringert, ist keine nennenswerte Veränderung des Druckverlustes mehr zu erwarten. Folglich ist für dieses Material der hydraulische Durchschnitt, d.h. die Intrusion, der einzig relevante Faktor bezüglich des Druckverlustes. Diese Erklärung lässt sich jedoch nicht für den Vergleich der Materialien R\_NW2 und NW2 anwenden. Die Gaspermeabilitäten für NW2 liegen bei  $5,31 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  unterhalb des Steges und bei  $1,85 \cdot 10^{-11}$  in der Mitte des 2 mm Kanals. Auch hier ist die Differenz der Gaspermeabilitäten nicht so stark ausgeprägt wie im Vergleich der GDL-Typen. Die Intrusionswerte für R\_NW2 und NW2 unterscheiden sich jedoch nur geringfügig. Diese Differenz scheint jedoch nicht ausreichend für eine schlüssige Erklärung der Unterschiede der Differenzdrücke zu sein, auch wenn der Trend in diese Richtung weist.

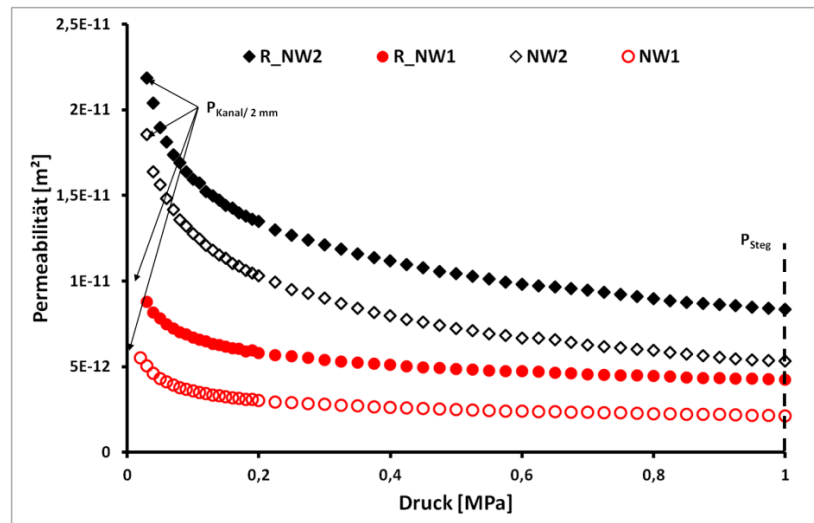


Abbildung 68: Vergleich der Gaspermeabilitäten in Abhängigkeit des Kompressionsdruckes für die unausgerüsteten Materialien R\_NW1 und R\_NW2 sowie den ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2.

Diese Untersuchung zeigt jedoch, dass eine einseitige Betrachtung der Intrusion als alleinige Ursache für den Druckverlust nicht ausreichend ist. Die Betrachtung muss um die IP-Gaspermeabilität der GDL erweitert werden, um ein vollständiges Bild zu erhalten. Sind die Gaspermeabilitäten entsprechend hoch, besitzt die Intrusion, was den Druckverlust anbelangt, nur einen geringen Einfluss. Im umgekehrten Falle, bei sehr niedrigen Gaspermeabilitäten, ist diese jedoch wieder ausschlaggebend für die auftretenden Druckverluste. Diese Erkenntnis lässt einen größeren Spielraum für zukünftige GDL-Entwicklungen. Ein höherer Anpressdruck zwischen GDL und CCM kann, wie in dieser Arbeit gezeigt, durchaus durch eine höhere Intrusion „erkauft“ werden, solange die Gaspermeabilitäten entsprechend groß sind, um den Druckverlust wieder auszugleichen. Es bleibt jedoch die Frage, warum sich der Differenzdruck von NW2 bei gleichbleibender Intrusion verringert.



---

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

---

In dieser Arbeit wurde zum einen der Frage nachgegangen, wie eine GDL beschaffen sein muss, um den Ansprüchen einer kontinuierlichen Verarbeitung zu genügen und gleichzeitig optimierte mechanische Eigenschaften aufzuweisen. Nur wenn beide Ansprüche erfüllt sind, scheinen die Kostenziele der GDL für eine breite Markteinführung der Brennstoffzellentechnologie in Zukunft erreichbar zu sein [28,77]. Zum Anderen stellte sich die Frage nach angemessenen Charakterisierungsmethoden der mechanischen Eigenschaften. Hierbei wurden zum einen die Intrusion der GDL in den Gaskanal und der Kontaktwiderstand an der GDL/CCM-Grenzfläche als leistungsbestimmende Merkmale identifiziert. Sind diese beiden Werte bekannt, kann eine GDL über den gesamten Kanalquerschnitt elektrisch und thermisch charakterisiert werden. Dies bietet eine Grundlage für weiterführende Untersuchungen des Stofftransportes unter Berücksichtigung der inhomogenen Kompression.

Im ersten Teil des 5. Kapitels (5.1 bis 5.5) wurden die benötigten Methoden zur Charakterisierung der GDL vorgestellt. Neben den Scher- und Differenzdruckmessungen, welche sich an bestehenden Methoden orientieren, sind hier die neu entwickelten Methoden der Intrusions- und Streifenmessung hervorzuheben.

Die Intrusionsmessung besteht aus einer modifizierten, voll funktionsfähigen PEMFC. In die BPP wurden jeweils drei, gleichmäßig über die Zelle verteilte Fenster eingearbeitet, so dass es möglich wurde, durch die BPP auf die GDL zu blicken. Durch einen schräg eingeworfenen Linienlaser durch die Fenster auf die GDL, konnte die Verformung durch eine Kamera dargestellt werden. Weiterführend kann daraus die Intrusion der GDL in den Gaskanal berechnet werden. Bisherige Verfahren zur Messung der Intrusion untersuchten Querschnitte einer GDL, welche in einer Flowfield-Struktur eingeklemmt wurde, oder die Intrusion wurde unter Krafteintrag bestimmt (Messnadeln o. Ä.) [28,39,54]. Dabei wurde das Aufspringen der GDL an Schnittkanten bisher nicht berücksichtigt oder die Verfälschung der Ergebnisse durch die verwendeten Apparaturen vernachlässigt. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode kann diese Fehler von vornherein ausschließen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Generierung einer breiten Datenbasis durch diese Messung deutlich erleichtert wird und eine solide Auswertung ermöglicht.

Zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes an der GDL/CCM-Grenzfläche wurde die Streifenmessung entwickelt. Die GDL-Probe wird hierbei durch eine metallische Kanalstruktur auf zwanzig parallel angeordnete Streifenelektroden gedrückt. Durch Messung der Widerstände zwischen den einzelnen Elektroden konnte der Druckverlauf innerhalb des Gaskanals rekonstruiert werden. Durch die Kenntnis der herrschenden Anpressdrücke konnte in einem weiteren Schritt der Verlauf des Kontaktwiderstandes innerhalb des Kanals berechnet werden. Die

---

Kanalgeometrien konnten durch einen Aufsteckmechanismus schnell ausgetauscht werden, so dass eine Untersuchung des Einflusses der Kanalgeometrie sehr einfach möglich wurde. In dieser Arbeit wurden Kanalbreiten von 1,1 mm, 1,5 mm und 2 mm untersucht.

Die in dieser Arbeit neu entwickelten Methoden stellen gänzlich neue Ansätze zur Charakterisierung der GDL dar. Bisher gab es keine vergleichbaren Methoden zur Bestimmung der GDL-Intrusion in einem realen Zellaufbau bzw. zur Messung des Anpressdruckes und des Kontaktwiderstandes an der GDL/CCM-Grenzfläche.

Im zweiten Teil des 5. Kapitels (5.6) wurden zunächst die wirtschaftlichen und technischen Aspekte und Rahmenbedingungen einer GDL-Entwicklung näher betrachtet. Des Weiteren wurden die möglichen Ansatzpunkte für eine Weiterentwicklung der GDL anhand des Herstellungsprozesses hergeleitet. Daraus resultierten zwei Designkonzepte, welche in praktischen Anlagenversuchen in unterschiedlichen Varianten hergestellt und näher untersucht wurden. Es stellte sich heraus, dass durch die neuen GDL-Designs deutliche Verbesserungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften erzielt werden konnten. Aus den Designkonzepten wurde das unter mechanischen Gesichtspunkten beste Material ausgewählt, um im weiteren Verlauf dieser Arbeit im Vergleich zu anderen GDL-Typen genauer untersucht zu werden.

Als Untersuchungsgegenstände wurden GDL der drei unterschiedlichen GDL-Typen (Gewebe, Papier und Vlies) ausgewählt und bezüglich ihres mechanischen Verhaltens bei inhomogener Kompression untersucht. Es zeigte sich, dass die bisherige Annahme, eine GDL über kontinuumsmechanische Ansätze modellieren zu können, nicht immer korrekt ist. Als Grundlage für eine mechanische Simulation des Anpressdruckes an der GDL/CCM-Grenzfläche wird weithin der Schermodul als ausschlaggebender Kennwert bezeichnet. Ein Vergleich der Schermoduln mit den tatsächlich herrschenden Anpressdrücken zeigte, dass diese nicht immer korrelieren. Die Ergebnisse der Streifenmessung wurden durch die Ergebnisse der in-situ Messungen weiter bestätigt. Folglich muss es noch andere, den Anpressdruck beeinflussende Effekte in der GDL-Struktur geben, welche nicht durch das Hooke'sche Gesetz berücksichtigt werden. Durch die Kenntnis des Anpressdruckes in der Mitte des Kanals konnten die Verhältnisse des elektrischen Bulkwiderstandes zum Kontaktwiderstand untersucht werden. Hierbei zeigte sich deutlich, dass der Kontaktwiderstand in allen Kanalbreiten der dominierende Part des Gesamtwiderstandes ist. Zukünftige GDL-Entwicklungen sollten sich demnach mehr auf die mechanischen Eigenschaften der GDL konzentrieren und diese unter Umständen durch eine Erhöhung des Bulkwiderstandes „erkaufen“.

Der Vergleich des Druckverlustes mit der Intrusionstiefe der GDL in den Kanal zeigte, dass Intrusion nicht immer gleichbedeutend mit einem höheren Druckverlust ist. Der Einfluss der IP-Permeabilität ist sehr groß und dominiert in vielen Fällen



---

gegenüber der Intrusionstiefe. Dieser Umstand sollte in zukünftigen GDL-Entwicklungen mit berücksichtigt werden, da dies einen größeren Designspielraum ermöglicht.

Die hier vorgestellten Methoden könnten für weiterführende, strukturelle Modellierungsansätze, wie von Engelmayer *et. al.* vorgestellt [74], wertvolle Daten liefern. Fehlerhafte Ergebnisse bedingt durch kontinuumsmechanische Annahmen können so ausgeschlossen werden. Diese Herangehensweise verspricht ein tieferes Verständnis der inneren mechanischen Effekte von Vliesstoffen und könnte als Grundlage für gezielte GDL-Designs dienen. Doch auch so bieten die vorgestellten Methoden Möglichkeiten einer zielgerichteten Charakterisierung in zukünftigen Entwicklungsarbeiten sowie in der Qualitätssicherung bestehender Produktionen.

Weiterführend sollten die Aufbauten zur Intrusionsmessung auch zur Beobachtung des lokalen Wasseraustrittes aus der GDL im realen Betrieb einer Brennstoffzelle genutzt werden, wie z. B. von Ous *et. al.* vorgeschlagen [59]. Durch unterschiedliche Anpressdrücke zwischen GDL und CCM könnte sich der Wasseraustritt aus der GDL in die Mitte hin verschieben. Dies würde folglich auch eine Verschiebung der Massentransportbegrenzung hin zu höheren Stromdichten bedeuten, da die lokalen Stromdichten gleichmäßiger über den Steg-Kanal Bereich verteilt sein müssten. Dadurch würde die Kondensation des Wassers innerhalb der GDL deutlich später einsetzen.

---

## 8. Anhang

---

### Literaturverzeichnis

- [1] D. Böhme, W. Dürrschmidt; „*Erneuerbare Energien in Zahlen - Internet-Update*“, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU); Berlin 2011.
- [2] H. Scheer, „*Der energetische Imperativ. 100 Prozent jetzt: Wie der vollständige Wechsel zu erneuerbaren Energien zu realisieren ist*“, Kunstmann, München, 2010.
- [3] I. Wernicke, „*Auswertungstabellen zu Energiebilanz Deutschland. Daten für die Jahre von 1990 bis 2010*“, im Auftrag der AG Energiebilanz e. V., 2011.
- [4] BMWi und BMU, „*Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*“, BMWi, Berlin 2010.
- [5] M. Specht, F. Baumgart, B. Feigl, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner, G. Waldstein, „*Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz*“, Jahrestagung des Forschungs Verbunds Erneuerbare Energien in Kooperation mit der Agentur für Erneuerbare Energien Forschungsverband Erneuerbare energien, Berlin 2009.
- [6] M. Sterner, M. Specht, „*Erneuerbares Methan-Eine Lösung zur Integration und Speicherung Erneuerbarer Energien und ein Weg zur regenerativen Vollversorgung*“, Solarzeitalter 1, 51 (2010).
- [7] T. Smolinka, M. Günther, J. Grache, „*Stand und Entwicklungspotential der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien.*“, NOW-Studie, 2011.
- [8] C. H. Hamann, W. Vielstich, „*Elektrochemie 2: Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie.*“ Weinheim, Verlag Chemie, (1981).
- [9] J. Larminie, A. Dicks, „*Fuel cell systems explained. Second Edition*“, Wiley, 2003.
- [10] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, „*High temperature PEM fuel cells*“, Journal of Power Sources 160, 872 (2006).
- [11] G. Gebel, „*Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution*“, Polymer 41, 5829 (2000)
- [12] A. Marcu, G. Toth, R. Srivastava, P. Strasser, „*Preparation, characterization and degradation mechanisms of PtCu alloy nanoparticles for automotive fuel cells*“, Journal of Power Sources 208, 288 (2012).

- 
- [13] C. Quick, „*Wassertransportphänomene in Gasdiffusionsmedien für Niedertemperaturbrennstoffzellen*“. Dissertation der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm, 2009.
- [14] G. Hoogers, A. bauen, E. Chen, D. Hart, M. Hinsberger, M. Hogarth, R. Stone, D. Thompsett, „*Fuel Cell Technology Handbook*“, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [15] V. Gurau, T. A. Zawodzinski, R. J. Wayne, „*In-Situ Characterization of GRAFCELL Flexible Graphite Film as Gas Diffusion Layer for PMFC*“, ECS Transactions 16 (2), 1651 (2008).
- [16] F.-Y. Zhang, S. G. Advani, A. K. Prasad, „*Performance of a metallic gas diffusion layer for PEM fuel cells*“, Journal of Power Sources 176, 293 (2008).
- [17] Y. Deyrail, F. Mighri, M. Bousmina, D. Yakisir, „*Electrical Conductivity Polymer-based Blends for PMFC Gas Diffusion Layer*“, ECS Transactions 5 (1), 155 (2007).
- [18] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, „*Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications*“, Wiley, Chichester 2004.
- [19] W. Albrecht, H. Fuchs, W. Kittelmann, „*Vliesstoffe: Rohstoffe, Herstellung, Anwendung, Eigenschaften, Prüfung*“, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [20] C. Lim, C. Y. Wang, „*Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell*“, Electrochemical Acta 49, 4149 (2004).
- [21] G.-G. Park, Y.-J. Sohn, T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, „*Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC*“, Journal of Power Sources 131, 182 (2004).
- [22] L. Giorgi, E. Antolini, A. Prozio, E. Passacpua, „*Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells*“, Electrochemical Acta 43, 3675 (1998).
- [23] S. Park, J.-W. Lee, B. N. Popov, „*Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells*“, Journal of Power Sources 177, 457 (2008).
- [24] S. Park, J.-W. Lee, B.N. Popov, „*Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance*“, Journal of Power Sources 163, 357 (2006).
- [25] U. Pasaogullari, C. Y. Wang, „*Liquid water transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells*“, Journal of the Electrochemical Society 151 (3), A399 (2004).
- [26] A. Z. Weber, J. Newman, „*Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells*“, Journal of the Electrochemical Society 152 (4), A677 (2005).

- 
- [27] A. Giessmann, „*Substrat- und Textilbeschichtung: Praxiswissen für Beschichtungs- und Kaschiertechnologien*, 2. Auflage“, Springer, Heidelberg, 2010.
- [28] J. Kleemann, F. Finsterwalder, W. Tillmetz, „*Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers.*“, Journal of Power Sources 190, 92 (2009).
- [29] T. Swamy, E. C. Kumbur, M. M. Mench, „*Characterization of interfacial structure of PEFCs. Water storage and contact resistance model*“, Journal of the Electrochemical Society 157 (1), B77 (2010).
- [30] T. Swamy, F. E. Hizir, M. Khandelwal, E. C. Kumbur, M. M. Mench, „*Interfacial Morphology and Contact Resistance Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells*“, ECS Transactions 25 (1), 15 (2009).
- [31] A. Radhakrishnan, „*Thermal Conductivity Measurement of Gas Diffusion Layer Used in PEMFC*“, Master Thesis Department of Mechanical Engineering Kate Gleason College of Engineering, Rochester 2009.
- [32] E. Sadeghi, N. Djilali, M. Bahrami, „*Effective thermal conductivity and thermal contact resistance of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. Part 2: Hysteresis effect under cyclic compressive load*“, Journal of Power Sources 195, 8104 (2010).
- [33] Ilwao Nitta, „*Inhomogeneous Compression of PMFC Gas Diffusion Layers.*“, PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2008.
- [34] M. Khandelwal, M. Mench, „*Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials*“, Journal of Power Sources 161, 1106 (2006).
- [35] C. M. van Wyk, „*Note On The Compressibility of Wool*“, Journal of the Textile Institute Transactions 37 (12), T285 (1946).
- [36] J. P. Feser, A. K. Prasad, S. G. Advani, „*Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers*“, Journal of Power Sources 162, 1226 (2006).
- [37] W.-k. Lee, C.-H. Ho, J. W. van Zee, M. Murthy, „*The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell*“, Journal of Power Sources 84 (1), 45 (1999).
- [38] S. A. Freunberger, M. Reum, J. Evertz, A. Wokaun, F. N. Büchi, „*Measuring the Current Distribution in PEFC's with Sub-Millimeter Resolution. I. Methodology*“, Journal of the Electrochemical Society 153(11), A2158 (2006).

- 
- [39] Y. H. Lai, P. A. Rapaport, C. Ji, V. Kumar, "*Channel Intrusion of Gas Diffusion Media and the effect on fuel cell performance*", Journal of Power Sources 184, 120 (2008).
- [40] S. Tamari, "*Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles.*", Measurement Science and Technology 15, 549 (2004).
- [41] G. Selvarani, A. K. Sahu, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. K. Shukla, "*Effect of diffusion-layer porosity on the performance of polymer electrolyte fuel cells*", Journal of Applied Electrochemistry 38, 357 (2008).
- [42] R. Mathur, P. H. Maheshwari, T. Dhami, R. Sharma, C. Sharma, "*Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell*", Journal of Power Sources 161, 790 (2006).
- [43] H.-S. Chu, C. Yeh, F. Chen, "*Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell*", Journal of Power Sources 123, 1 (2003).
- [44] J. Ihonen, M. Mikkola, G. Lindbergh, "*Flooding of Gas Diffusion Backing in PEFCs. Physical and Electrochemical Characterization*", Journal of the Electrochemical Society 151 (8), A1152 (2004).
- [45] B. Thoben, "*Untersuchung des Wasserhaushaltes an der Kathode einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle.*" Dissertation, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik Universität Stuttgart, Stuttgart, 2006.
- [46] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, M. Messerschmidt, A. Hilger, "*Characterization of water exchange and two-phase flow in porous gas diffusion materials by hydrogen-deuterium contrast neutron radiography*", Applied Physics Letters 92, 244101 (2008).
- [47] D. Natarajan, T. van Nguyen, "*Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell*", Journal of Power Sources 115, 66 (2003).
- [48] P. K. Sinha, P. P. Mukherjee, C.-Y. Wang, "*Impact of GDL structure and wettability on water management in polymer electrolyte fuel cells*", Journal of Materials Chemistry 17, 2089 (2007).
- [49] U. Pasaogullari, C. Y. Wang, "*Two-phase transport and the role of micro porous layer in polymer electrolyte fuel cells*", Electrochemical Acta 49, 4359 (2004).
- [50] N. Rajalakshmi, T.T. Jayanth, R. Thangamuthu, G. Sasikumar, P. Sridhar, K.S. Dhathathreyan, "*Water transport characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell.*", International Journal of Hydrogen Energy 29, 1009 (2004).

- 
- [51] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis, L. M. Behra, "*In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers*", Journal of Power Sources 162, 228 (2006).
- [52] D. Kramer, S. A. Freunberger, R. Flückiger, I. A. Schneider, A. Wokaun, F. N. Büchi, G. G. Scherer, "*Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers*", Journal of Electroanalytical Chemistry 612, 63 (2008).
- [53] R. Flückiger, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, G. G. Scherer, F. N. Büchi, "*Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC.*", Electrochemical Acta 54, 551 (2008).
- [54] S. G. Kandlikar, Z. Lu, T. Y. Lin, D. Cooke, M. Daino, "Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution.", Journal of Power Sources 194, 328 (2009).
- [55] H. Butsch, C. Roth, D. Ritzinger, G. Hoogers, A. Bock, "*Spatially Resolved Contact Pressure and Contact Resistance Measurements at the Gas Diffusion Layer: A Tool for PEM Fuel Cell Development*", Journal of the Electrochemical Society 159, B709 (2012).
- [56] S. S. Shapiro, M. B. Wilk, "*An analysis of variance test for normality*", Biometrika 52, 591 (1965).
- [57] B. L. Welch, "*The generalization of 'Student's' problem when several different population variances are*", Biometrika 34 (1-2), 28 (1947).
- [58] M. Saito, "*Experimental Data Acquisition for Numerical Simulation of PEM Fuel Cell, and Analysis of Flooding Phenomenon by Electrochemical Measurement.*" Under graduate thesis, Hokkaido, 2008.
- [59] T. Ous, C. Arcoumanis, "*Visualisation of water accumulation in the flow channels of PEMFC under various operating conditions.*", Journal of Power Sources 187, 182 (2009).
- [60] F. Scheiba, U. Kunz, H. Butsch, S. Zils, H. Fuess, C. Roth, "*Imaging the Electrode-GDL Interface by a Modified Wood's Intrusion Process.*", ECS Transactions 28 (27), 85 (2010).
- [61] M. Bühner, „*Bestimmung der Intrusion und des Druckverlustes ausgewählter Gasdiffusionsschichten für Membran-Brennstoffzellen.*“ Bachelorarbeit, Umwelt Campus Birkenfeld, Birkenfeld, 2010.
- [62] T. Ferreira, W. Rasband, „*ImageJ User Guide*“, 2011.
- [63] V. Stein, „*Aufbau und Durchführung von Messungen zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens von Gasdiffusionslagen.*“ Bachelorarbeit, Umwelt Campus Birkenfeld, Birkenfeld, 2009.



- 
- [64] M. Bühner, „*Differenzialdruckmessung und Modellbildung für den Druckabfall des Flow-fields OptiGAA\_1,1.*“ Projektbericht, Birkenfeld, 2010.
- [65] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, M. Mikkola, „*Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part I. Experimental.*“, Journal of Power Sources 171, 26 (2007).
- [66] ISO/DIS 11224, „*Textiles-Nonwovens-Webformation and bonding-Vocabulary*“, 1996.
- [67] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, W. A. Wall, „*Technische Mechanik. Band 2: Elastostatik, 9th ed.*“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [68] J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, „*Investigation on the influence of channel geometries on PEMFC performance.*“, Journal of Power Sources 155, 66 (2006).
- [69] M. Reum, A. Wokaun, F. Büchi, „*Measuring the Current Distribution with Submillimeter Resolution in PEFCs. III. Influence of the Flowfield Geometry.*“, Journal of the Electrochemical Society 156, B1225 (2009).
- [70] Y. Yoon, W. Lee, G. Park, T. Yang, C. Kim, „*Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC*“, International Journal of Hydrogen Energy 30, 1363 (2005).
- [71] M. Reum, S. A. Freunberger, A. Wokaun, F. N. Büchi, „*Measuring the Current Distribution with Sub-Millimeter Resolution in PEFCs. II. Impact of Operating Parameter.*“, Journal of the Electrochemical Society 156 (3), B301 (2009).
- [72] H. Ding, W. Chen, L. Zhang, „*Elasticity of Transversely Isotropic Materials.*“, Springer, Dordrecht 2006.
- [73] O. Gonzalez, A. M. Stuart, „*A First Course in Continuum Mechanics.*“ Cambridge University Press, Cambridge 2008.
- [74] G.C. Engelmayr, M. S. Sacks, „*A structural model for the flexural mechanics of nonwoven tissue engineering scaffolds.*“, Journal of Biomechanical Engineering 128 (4), 610 (2006).
- [75] H. Dohle, R. Jung, N. Kimiaie, J. Mergel, M. Müller, „*Interaction between the diffusion layer and the flow field of polymer electrolyte fuel cells—experiments and simulation studies*“, Journal of Power Sources 124, 371 (2003).
- [76] L. Saha, E. Kurihara, W. Shi, N. Oshima, „*Numerical study of pressure drop in the separator channel and gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell and deformation effect of porous media*“ Proceedings of the 6th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels, Darmstadt 2008.

- 
- [77] U. S. Department of Energy, *“2010 Fuel Cell Technologies Market Report”*, June 2011.
- [78] Original TABER® STIFFNESS TESTER 362, Erichsen GmbH & Co. KG
- [79] ASTM D 3044-94, *“Standard Test Method for Shear Modulus of Wood-based Structural Panels.”*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 1994.



---

## Abkürzungsverzeichnis

AFC	Alkaline fuel cell
BPP	Bi-polar plate
CCM	Catalyst coated membrane
CD	Cross direction
DF1	Dicke Fasern des Konzept 1
DMFC	Direct methanol fuel cell
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
FD	Force displacement
GDL	Gas diffusion layer
LF	Längsflor
MCFC	Molten carbonate fuel cell
MD	Machine direction
MPL	Micro porous layer
ORR	Oxygen reduction reaction
HOR	Hydrogen oxidation reaction
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
PAN	Polyacrylnitril
PA	Polyamid
PEMFC	Polymer electrolyte fuel cell
PTFE	Polytetrafluorethylen
QF	Querflor
SOFC	Solid oxide fuel cell

---

## Formelzeichen

$A$	Fläche
$C$	Coulomb
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_K$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$D_{K,eff}$	Effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient
$E_{xy}$	Elastizitätsmodul in der xy-Ebene (IP-Richtung)
$E_z$	Elastizitätsmodul in TP-Richtung
$E^{rev}$	reversible Zellspannung
$E_0^{rev}$	reversible Zellspannung unter Normalbedingungen
$E_0^H$	fiktive Zellspannung ohne berücksichtigung der Wärmeverluste
$F$	Kraft/ Faraday-Konstante [96485 C/mol]
$G$	Schermodul
$\Delta G$	Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie
$\Delta G_0$	Änderung der freien Standardenthalpie
$\Delta H$	Änderung der Reaktionsenthalpie
$I$	Flächenträgheitsmoment
$I_{Ges}$	Gesamtintrusion
$I_R$	Randintrusion
$I_K$	Kanalintrusion
$I(y)$	Intrusion in Abhängigkeit der Kanalposition
$J$	Teilchenfluss
$L$	Länge
$M_{GDL}$	GDL-Gewicht
$N$	Stichprobenzahl
$P$	Druck
$P_i$	Innendruck

---

$P_0$	Umgebungsdruck
$Q$	Wärmeleistung
$Q_{out}$	Flussrate
$R$	Allgemeine Gaskonstante / Radius
$R_{el. vol.}$	Elektrischer Volumenwiderstand
$R_{el. kont.}$	Elektrischer Kontaktwiderstand
$R_{IP}$	Elektrischer IP-Widerstand
$R_{IP/sq}$	Elektrischer Flächenwiderstand in IP-Richtung
$R_{TP/el. ges.}$	Elektrischer Gesamtwiderstand in TP-Richtung
$R_{TP/th. ges.}$	Thermischer Gesamtwiderstand in TP-Richtung
$R_{th. vol.}$	Thermischer Volumenwiderstand
$R_{th. kont.}$	Thermischer Kontaktwiderstand
$\Delta S$	Änderung der Entropie
$T$	Temperatur
$T_{Einstell}$	Eingestellte Temperatur der Kalandrierung
$T_{Ist}$	Ist-Temperatur der Kalandrierung
$T_{niedrig}$	Unteres Temperaturniveau des Carnot-Wirkungsgrades
$T_{hoch}$	Oberes Temperaturniveau des Carnot-Wirkungsgrades
$V_{Ges}$	Gesamtvolumen der GDL Probe
$V(p)$	Fitfunktion der Vertrauensintervall-Druck-Kurve
$a$	Skalierfaktor der Intrusionsmessung
$b$	Breite
$c^s$	Konzentration an der Elektrodenoberfläche
$c_0$	Konstante Konzentration in weiterer Entfernung zur Elektrodenoberfläche
$d$	Dicke
$d_0$	Grundversatz der Intrusion
$d(y)$	Verfahrweg

---

---

$h$	Höhe
$i$	Stromdichte
$i_0$	Austauschstromdichte
$i(y)$	Verformung der Reflexlinie in Abhängigkeit der Kanalposition
$k$	Wärmeleitfähigkeit
$k_{eff}$	Effektive Wärmeleitfähigkeit
$k_i$	Permeabilität
$l$	Länge
$l_{spalt}$	Spaltbreite der Short-Beam-Bending-Methode
$p$	Anpressdruck
$p_{res/rep}(p)$	Funktion zur Auflösung der Wiederholgenauigkeit
$p_{res/elect}(p)$	Funktion zur Auflösung zwischen den Elektroden
$r_i$	Innenradius
$r_0$	Außenradius
$r_{rib}$	Steg zu Kanal Verhältnis
$s(p)$	Fitfunktion der Standardabweichung-Druck-Kurve
$t$	Tiefe des Kanals der Intrusionsmessung / t-score
$w$	Breite
$w_{chan}$	Breite des Kanals
$w_{rib}$	Breite des Steges
$y$	Weg
$\Omega(p)$	Fitfunktion der Druck-Widerstands-Kurve
$\alpha$	Reaktionssymmetrie / Einfallswinkel des Linienlasers
$\gamma$	Scherwinkel
$\varepsilon$	Porosität

---

$\varepsilon_z$	Dehnung in z-Richtung (TP-Richtung)
$\mu$	Viskosität
$v$	Fluidgeschwindigkeit / Durchlaufgeschwindigkeit
$\eta$	Durchtrittsüberspannung
$\eta_{anode}$	Anodische Durchtrittsüberspannung
$\eta_{BPP}$	Ohmsche Überspannung verursacht durch die BPP
$\eta_c$	Diffusionsüberspannung
$\eta_{cell}$	Theoretischer Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle
$\eta_{GDL}$	Ohmsche Überspannung verursacht durch die GDL
$\eta_{GDL/BPP}$	Ohmsche Überspannung durch den Kontaktwiderstand zwischen GDL und BPP
$\eta_{ohm}$	Ohmsche Überspannung durch den Kontaktwiderstand zwischen GDL und CCM
$\eta_{kathode}$	Kathodische Durchtrittsüberspannung
$\eta_{Mem}$	Ohmsche Überspannung verursacht durch die Membran
$\eta_{ohm}$	Ohmsche Überspannung
$\eta_{Peri}$	Ohmsche Überspannung verursacht durch die Peripherie des Stacks
$\eta_{ruhe}$	Technisch bedingte Überspannung
$\eta_{th. \text{ carnot}}$	Theoretischer Carnot-Wirkungsgrad
$\eta_{thrm}$	Thermodynamisch bedingte Überspannung
$\rho_{Faser}$	Faserdichte
$\rho_{xy}$	Spezifischer elektrischer Widerstand in der xy-Ebene
$\sigma_z$	Spannung in z-Richtung (TP-Richtung)
$\tau$	Schubspannung / Tortuosität

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Maximale Effizienz einer Wasserstoffbrennstoffzelle bei Umgebungsdruck im Vergleich zum Carnot-Prozess [9].	6
Abbildung 2: Prinzipielle Funktionsweise einer PEMFC	9
Abbildung 3. Chemische Strukturformel von Nafion®	9
Abbildung 4. Schematische Darstellung der Ausbildung protonenleitfähiger Kanäle in einer Nafion® Membran (nach [11]).	11
Abbildung 5: Die drei verschiedenen Grunddesigns der Gasverteilerplatten. A) Geradverteiler, B) interdigitated Flowfield (Unterbrochenes Flowfield), C) Mäander-Flowfield.	12
Abbildung 6: Typischer Verlauf einer Polarisationskurve [13].	13
Abbildung 7: Schematische Darstellung der vier Aufgaben der GDL. Elektrische Leitfähigkeit (oben links), Gastransport (oben rechts), Wärmeaustausch (unten links), Wasserabtransport (unten rechts).	17
Abbildung 8: REM-Aufnahme eines Querschnittes einer GDL [13]. Im oberen Bereich ist die feinporige MPL-Beschichtung zu erkennen. Darunter liegt das GDL-Substrat bestehend aus Kohlenstofffasern.	17
Abbildung 9: Prozesskette zur Herstellung von GDL für PEMFC auf Basis von Kohlenstofffasern.[13]	18
Abbildung 10: Die drei auf Kohlenstofffasern basierenden GDL-Grundtypen: Papier (links), Gewebe (mitte) und Vliesstoff (rechts).	18
Abbildung 11: Verschiedene Prozessrouten zur Herstellung von Kohlenstofffaserpapieren, Kohlenstofffasergeweben und Kohlenstofffaservliesen (nach [18]).	20
Abbildung 12: Darstellung der through plane (TP) und in plane (IP) Richtungen in einer GDL.	22
Abbildung 13: Verlauf der TP-Widerstände in Abhängigkeit des Druckes. Gesamtwiderstand (schwarz), Volumenwiderstand (blau), Kontaktwiderstand (rot).	24
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Krafteinträge in einer realen Brennstoffzelle.	26
Abbildung 15: Eine in Harz eingebettete und unter Druck ausgehärtete GDL in einer Kanalstruktur. Die GDL wird unter den Stegen komprimiert, in der Kanalmitte scheint sie jedoch vollkommen unkomprimiert zu sein und intrudiert in den Kanal hinein.	30

Abbildung 16: Auswirkungen der inhomogenen Kompression im Bereich des Steges und des Kanals	31
Abbildung 17: Schematischer Aufbau der von Freunberger et al. [38] entwickelten Methode zur Messung der lokalen Stromdichte.	31
Abbildung 18: Verteilung der lokalen Stromdichte innerhalb eines Gaskanals für verschiedene Stromdichten (nach [38]).	33
Abbildung 19: Prinzipsskizze der Short-Beam-Bending-Methode nach Kleemann <i>et. al.</i> [28].	35
Abbildung 20: Zeichnung zum Aufbau der „Short-Beam-Bending“ Schermodulmessung für runde Probenkörper.	36
Abbildung 21: Beispieldatensatz der Schermodulmessung.	36
Abbildung 22: Skizze des apparativen Aufbaus zur Messung des Anpressdruckes an der GDL/CCM- Grenzfläche. Eine kreisrunde Probe wird zwischen die Kanalstruktur (oben) und die Messelektroden (unten) geklemmt. Die Widerstände zwischen den jeweils benachbarten Elektroden werden gemessen und registriert[55].	38
Abbildung 23: A: Schematische Verteilung der Widerstände im Bereich unterhalb der Stege und des Kanals. B: Kalibrierungskurve zur Überführung der Widerstände in Anpressdrücke, inklusive der Randbedingungen für signifikante Unterschiede C: Schematische Darstellung des Verlaufes der Anpressdrücke innerhalb des Kanals[55].	38
Abbildung 24: Schematische Überführung des Anpressdruckes in den Kontaktwiderstand anhand einer Kontaktwiderstandskurve [55].	40
Abbildung 25: Schematische Darstellung der Vorgehensweise der Sensitivitätsuntersuchung. $R_{11}$ bis $R_{1n}$ sind die Elektroden, $R_{11}$ bis $R_{nm}$ sind die Wiederholungen.	40
Abbildung 26: Schematische Darstellung des Grundprinzips der Laserintrusionsmessung.	43
Abbildung 27: Design der BPP mit eingelassenen Fenstern.	44
Abbildung 28: Apparativer Aufbau der neuen Intrusionsmessung.	44
Abbildung 29: Unterscheidung zwischen Kanalintrusion und Randintrusion.	45
Abbildung 30: Nullmessung der Intrusionsmessung zur Bestimmung des Skalierfaktors (a)[61].	46
Abbildung 31: Auswertung einer Intrusionsmessung[61].	46

Abbildung 32: Links: Hauptmenü des Analyseprogramms; rechts: Setup zur Eingabe der Rahmenbedingungen der Messung.	47
Abbildung 33: Automatisch analysiertes Bild der Intrusionsmessung.	48
Abbildung 34: Intrusionsergebnisse der automatischen Auswertung.	49
Abbildung 35: Aufbau zur Harzeinbettung der komprimierten GDL [63].	50
Abbildung 36: Gegenüberstellung der Bilder zweier unterschiedlicher GDL, welche in einem 2 mm Kanal in Harz eingebettet wurden[61].	50
Abbildung 37: Schematische Darstellung des Konzeptes zu einer mechanisch optimierten GDL. Auf der Oberseite der GDL befindet sich die versteifende Struktur. In der Mitte liegt das unveränderte GDL Substrat, welches weiterhin kompressibel und biegsam bleibt. Auf der Unterseite befindet sich die mikroporöse Schicht (MPL).	55
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Ansatzmöglichkeiten für ein neues GDL Design.	56
Abbildung 50: Verlauf der Kalibrierungskurven des NW1 Materials für zwei Proben.	58
Abbildung 51: Anpressdruckverlauf innerhalb eines 1,5 mm Kanals für verschiedene Roh-GDL bei einem Assemblierungsdruck von 1 MPa.	58
Abbildung 52: Kontaktwiderstandsverlauf innerhalb eines 1,5 mm Kanals für verschiedene Roh-GDL bei einem Assemblierungsdruck von 1 MPa.	59
Abbildung 53: Verlauf der Anpressdrücke in der Mitte des Kanals für verschiedene Kanalbreiten.	60
Abbildung 54: Verlauf der Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals für verschiedene Kanalbreiten.	61
Abbildung 55: Vergleich der Anpressdrücke im 1,5 mm breiten Kanal der Rohmaterialien (R_NW1 und R_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2).	61
Abbildung 56: Vergleich der Kontaktwiderstände im 1,5 mm breiten Kanal der Rohmaterialien (R_NW1 und R_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2).	62
Abbildung 57: Vergleich der Anpressdrücke in der Mitte des Kanals bei verschiedenen Kanalbreiten für unausgerüstete Materialien (R_NW1 und R_NW2) sowie für ausgerüstete Materialien (NW1 und NW2).	63



Abbildung 58: Vergleich der Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals bei verschiedenen Kanalbreiten für unausgerüstete Materialien (R_NW1 und R_NW2) sowie für ausgerüstete Materialien (NW1 und NW2).	63
Abbildung 59: Schermodule mit 0,8 mm Spalt (Blau) und ohne Spalt (Rot) des Materials R_NW1 mit unterschiedlichen Karbonisierungstemperaturen.	64
Abbildung 60: Schermodule der vier Roh-GDL.	65
Abbildung 61: Schermodul mit 0,8 mm Spalt für die Rohmaterialien R_NW1 und R_NW2 sowie für die ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2.	66
Abbildung 62: Gesamtintrusion der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.	67
Abbildung 63: Randintrusion ( $I_R$ ) der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.	67
Abbildung 64: Kanalintrusion ( $I_K$ ) der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.	68
Abbildung 65: Vergleich der Gesamtintrusion der Rohmaterialien (R_NW1 und R_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.	69
Abbildung 66: Vergleich der Randintrusion ( $I_R$ ) der Rohmaterialien (R_NW1 und R_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem Flowfield 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.	69
Abbildung 67: Vergleich der Kanalintrusion ( $I_K$ ) der Rohmaterialien (R_NW1 und R_NW2) zu den ausgerüsteten Materialien (NW1 und NW2) in einem Flowfield mit 2 mm (graue Balken) und 1,1 mm (rote Balken) breiten Kanälen bei einem Anpressdruck von 10 bar.	70
Abbildung 68: Differenzdrücke der verschiedenen Rohmaterialien in einem Flowfield mit 2 mm (links) und 1,1 mm (rechts) breiten Kanälen bei einem Überdruck von 1 bar.	71
Abbildung 69: Differenzdrücke der ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2 sowie den Rohmaterialien R_NW1 und R_NW2 in einem Flowfield mit 2 mm (links) und 1,1 mm (rechts) breiten Kanälen bei einem Überdruck von 1 bar.	71

---

Abbildung 70: Strom- Spannungskennlinien und Leistungsdichte für NW1 (schwarze Quadrate) und NW2 (rote Kreise) in einem Flowfield mit 1 mm breiten Kanälen.	72
Abbildung 71: Strom- Spannungskennlinien und Leistungsdichte für NW1 (schwarze Quadrate) und NW2 (rote Kreise) in einem Flowfield mit 2 mm breiten Kanälen.	73
Abbildung 72: Vergleich der Bulkwiderstände von NW1 und NW2 in Abhängigkeit der Kompression.	76
Abbildung 73: Verlauf der Bulk und Kontaktwiderstände in der Mitte des Kanals für NW1 und NW2.	77
Abbildung 74: Einfluss des Steg-zu-Kanalverhältnisses auf die Zelleistung für Sauerstoffbetrieb (a) und für Luftbetrieb (b) [69].	79
Abbildung 75: Zulässige und unzulässige Verformung für kontinuumsmechanische Betrachtungen.	81
Abbildung 76: Gasdurchstömung eines Flowfields für eine GDL mit niedrigerer Gaspermeabilität (Links) und hoher Gaspermeabilität (Rechts)(adaptiert von[54]).	82
Abbildung 77: Abhängigkeit des Druckverlustes von der GDL-Porosität (A) und der IP-Gaspermeabilität (B)(nach [76]).	83
Abbildung 78: Verlauf der IP-Gaspermeabilitäten in abhängigkeit des Druckes für die drei GDL-Grundtypen R_NW1, R_NW2 und R_P1.	84
Abbildung 79: Vergleich der Gaspermeabilitäten in Abhängigkeit des Kompressionsdruckes für die unausgerüsteten Materialilen R_NW1 und R_NW2 sowie den ausgerüsteten Materialien NW1 und NW2.	85

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellenarten.	6
Tabelle 2: Zielwerte der technischen Kenngrößen und deren Relevanz für die Zelleistung, bezogen auf den Standard.	52
Tabelle 5: Zusammenfassung der Messergebnisse. Alle Materialien sind in Bezug auf das Referenzmaterial R_NW1 dargestellt. Bei Unterscheidungen in verschiedenen Kanalbreiten sind hier die Daten aus dem 2 mm Kanal berücksichtigt worden.	75
Tabelle 6: Anteil des Bulkwiderstandes und des Kontaktwiderstandes am Gesamtwiderstand in der Mitte des Kanals für die Materialien NW1 und NW2 und Kanalbreiten von 1,1 mm, 1,5 mm und 2 mm Breite.	76

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Hanno Butsch  
Wilhelm Leuschner Str. 39  
64293 Darmstadt  
Tel.: 0177-3453379  
Mail: [hanno.butsch@googlemail.com](mailto:hanno.butsch@googlemail.com)  
Geb. am 08. Juni 1982 in Luxemburg  
Familienstand: Ledig

### Schulische und Akademische Ausbildung

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| <b>Seit Aug. 2008</b>        | Promotion bei Freudenberg Fuel Cell Components Technologies KG (FFCCT KG) in Kooperation mit der TU Darmstadt (FG: Erneuerbare Energien)<br>Thema: Optimierung der Gas Diffusionslage in einer PEM Brennstoffzelle<br>Ort: Weinheim/ Darmstadt, Deutschland |
| <b>Sep. 2003 – Okt. 2007</b> | Studium der Umweltplanung mit dem Schwerpunkt Technik Umwelt Campus Birkenfeld (FH Trier)<br>Abschluss: Dipl. Wirt. Ing.<br>Ort: Birkenfeld, Deutschland  |
| Mai 2007 – Okt. 2007         | Anfertigung der Diplomarbeit in Zusammenarbeit mit FFCCT KG und FNGP<br>Thema: Impedance Studies of Fuel Cell Gas Diffusion Media<br>Ort: Plymouth (MI), USA  |
| Sep. 2005 – Dez. 2005        | Teilnahme an den FIPSE Exchange Programs<br>Stipendium zum Auslandsstudium an den Claremont Colleges<br>Ort: Los Angeles (CA), USA.   |
| <b>Nov.1989 – Jun. 2001</b>  | Freie Waldorfschule Trier<br>Abschluss: Abitur<br>Ort: Trier, Deutschland   |
| <b>Sep. 1988 – Okt. 1989</b> | Freie Waldorfschule Luxemburg<br>Ort: Luxemburg   |

---

## **Praktik und berufliche Erfahrung**

- Nov. 2007 – Aug. 2008** Projektmitarbeiter bei FFCCT KG  
Aufgabe: Betreuung des Brennstoffzellenlabors und  
Durchführung von Kundenmessungen  
Ort: Plymouth (MI), USA
- Jan. 2006 – Mrz. 2006** Praktikum bei FFCCT KG  
Aufgabe: In-situ Wasserbilanzierung an PEM  
Brennstoffzellen  
Ort: Weinheim, Deutschland
- Jul. 2003 – Aug. 2003** Praktikum bei W.A.T.T. GmbH  
Aufgabe: Mitarbeit bei der Planung neuer Windparks  
Ort: Trier, Deutschland
- Jan. 2003 – Jun. 2003** Mitarbeiter bei Club Aktiv e.V.  
Aufgabe: Individuelle Schwerstbehindertenbetreuung  
Ort: Trier, Deutschland
- Jul. 2001 – Mai 2002** Zivildienst bei Club Aktiv e.V.  
Aufgabe: Individuelle Schwerstbehindertenbetreuung  
Ort: Trier, Deutschland

---

## **Publikationsliste**

### **Veröffentlichungen**

#### **Imaging the Electrode-GDL Interface by a Modified Wood's Intrusion Process**

F. Scheiba, U. Kunz, H. Butsch, S. Zils, H. Fuess, C. Roth  
Electrochem. Soc. Trans. 28 (2010) 85-92

#### **Fuel cells- a challenge for technical nonwovens**

S. Wagener, C. Quick, H. Butsch  
TECHNICAL TEXTILES 6 (2010) E 193-195

#### **Spatially Resolved Contact Pressure and Contact Resistance Measurements at the Gas Diffusion Layer: A Tool for PEM Fuel Cell Development**

H. Butsch, C. Roth, D. Ritzinger, G. Hoogers, A. Bock  
J. Electrochem. Soc. 159 (6) B709-B713 (2012)

### **Tagungsbeiträge**

#### **Determination of the pressure distribution at the GDL/CCM interface inside a channel**

H. Butsch, C. Roth, A. Bock, G. Hoogers, D. Ritzinger  
Grove Fuel Cell Conference Berlin (2012)

#### **FUEL CELL COMPONENTS AND THEIR DIAGNOSTICS**

V. Loos, H. Butsch, M. Bühner, and G. Hoogers  
International Workshop on Electrocatalysis Saarbrücken (2012)

### **Auszeichnungen**

Best Poster Paper Award; Grove Fuel Cell Conference Berlin (2012)

---

## Programm zur automatisierten Auswertung der Intrusionsmessung

```
print(getTitle());

cvtn=breath/breadthi;/*µm per pixel*/

/*print("µm per pixel = ",cvtn);*/

run("8-bit");
run("MultiThresholder", "IsoData");
run("MultiThresholder", "isodata");
run("MultiThresholder", "Otsu");
run("MultiThresholder", "Otsu apply");
run("Median...", "radius=20");
run("Fill Holes");
run("Options...", "iterations=10 black count=1");
run("Close-");

run("Rotate 90 Degrees Left");
print("image: " + getDirectory("image"));

heighti          = getHeight();
widthi           = getWidth();

u1x=newArray(1000);
u1y=newArray(1000);
l1x=newArray(1000);
l1y=newArray(1000);
urx=newArray(1000);
ury=newArray(1000);
lrx=newArray(1000);
lry=newArray(1000);
u=0;v=0;s=0;t=0;
dpx=0;dpy=0;

/*-----search left hand lower edge*/
for(x=widthi/2;x>100;x--){
    for(y=450;y<heighti;y++){

        px1=getPixel(x+1,y);
        px_1=getPixel(x-1,y);
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        dpx=px1-px_1;

        if((dpx>0)&&(dpy>0)){
            u1x[u]=x;
            u1y[u]=y;

            /*print("up",u1x[u],u1y[u]);*/

            u=u+1;}
    }
}

sw_u=newArray(2);/*left-upper edge of the profile*/
sw_u[0]=minValue1(u1x);

for(j=0;j<u1x.length;j++){
```

```

        if(ulx[j]==sw_u[0]){
            sw_u[1]=uly[j];
            /*j=ulx.length;*/
        }
        else{j=j+1;}
    }

    /*print("sw_u",sw_u[0],sw_u[1]);*/

    for(x=sw_u[0]+10;x>sw_u[0]-10;x--){
        for(y=sw_u[1];y<sw_u[1]+30;y++){

            px1=getPixel(x+1,y);
            px_1=getPixel(x-1,y);
            py1=getPixel(x,y+1);
            py_1=getPixel(x,y-1);

            dpy=py1-py_1;
            dpx=px1-px_1;

            if((dpx>0)&&(dpy<0)){
                llx[v]=x;
                lly[v]=y;

                /*print("low",llx[v],lly[v]); */

                v=v+1;}

        }
    }

    sw_l=newArray(2);/*left-upper edge of the profile*/
    sw_l[0]=minValue1(llx);

    for(j=0;j<llx.length;j++){
        if(llx[j]==sw_l[0]){
            sw_l[1]=lly[j];
            /*j=llx.length; */
        }
        else{j=j+1;}
    }

    /*print("sw_l",sw_l[0],sw_l[1]); */

    sw=newArray(2);/*left-lower edge of the profile*/

    if(sw_u[0]==0){
        sw[0]=sw_l[0];sw[1]=sw_l[1];}

    else if(sw_l[0]==0){
        sw[0]=sw_u[0];sw[1]=sw_u[1];}

    else if(sw_u[0]==sw_l[0]){
        sw[0]=sw_u[0];sw[1]=round((sw_u[1]+sw_l[1])/2);}

    else if((sw_u[0]>sw_l[0])&&((sw_u[0]-sw_l[0])<10)){
        sw[0]=sw_u[0];sw[1]=round((sw_u[1]+sw_l[1])/2);}

    else if((sw_u[0]>sw_l[0])&&((sw_u[0]-sw_l[0])>10)){
        sw[0]=sw_u[0];sw[1]=sw_u[1];}

    else if((sw_l[0]>sw_u[0])&&((sw_l[0]-sw_u[0])<10)){
        sw[0]=sw_l[0];sw[1]=round((sw_u[1]+sw_l[1])/2);}

```



```

else {
    sw[0]=sw_l[0];sw[1]=sw_l[1];}
/*print("sw",sw[0],sw[1]); */
/*search right edge of the profile*/
for(x=420;x<widthi-100;x++){
    for(y=sw[1]-30;y<sw[1]+30;y++){

        px1=getPixel(x+1,y);
        px_1=getPixel(x-1,y);
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        dpx=px1-px_1;

        if((dpx<0)&&(dpy>0)){
            urx[s]=x;
            ury[s]=y;

            /*print("up",urx[s],ury[s]); */

            s=s+1;}

    }

se_u=newArray(2);/*left-upper edge of the profile*/
se_u[0]=maxValue(urx);

for(k=0;k<urx.length;k++){
    if(urx[k]==se_u[0]){
        se_u[1]=ury[k];
        k=urx.length;
    }
    k=k+1;
}

/*print("se_u",se_u[0],se_u[1]); */
for(x=400;x<widthi-100;x++){
    for(y=sw[1]-30;y<sw[1]+30;y++){

        px1=getPixel(x+1,y);
        px_1=getPixel(x-1,y);
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        dpx=px1-px_1;

        if((dpx<0)&&(dpy<0)){
            lrx[t]=x;
            lry[t]=y;

            /*print("low",lrx[t],lry[t]); */

            t=t+1;}

    }

}

se_l=newArray(2);/*left-upper edge of the profile*/
se_l[0]=maxValue(lrx);

```

```

for(k=0;k<lrx.length;k++){
    if(lrx[k]==se_l[0]){
        se_l[1]=lry[k];
        k=lrx.length;
    }
    k=k+1;
}

/*print("se_l",se_l[0],se_l[1]); */
se=newArray(2);/*right edge of the profile*/
if(se_u[0]==0){
    se[0]=se_l[0];se[1]=se_l[1];}
else if(se_l[0]==0){
    se[0]=se_u[0];se[1]=se_u[1];}
else if(se_u[0]==se_l[0]){
    se[0]=se_u[0];se[1]=round((se_u[1]+se_l[1])/2);}
else if((se_u[0]>se_l[0])&&((se_u[0]-se_l[0])<10)){
    se[0]=se_u[0];se[1]=round((se_u[1]+se_l[1])/2);}
else if((se_u[0]>se_l[0])&&((se_u[0]-se_l[0])>10)){
    se[0]=se_u[0];se[1]=se_u[1];}
else if((se_l[0]>se_u[0])&&((se_l[0]-se_u[0])<10)){
    se[0]=se_l[0];se[1]=round((se_u[1]+se_l[1])/2);}
else {
    se[0]=se_l[0];se[1]=se_l[1];}
/*print("se",se[0],se[1]); */
/*search top edges of the channel*/
/*-----search left hand lower edge*/
culy=newArray(1000);
culx=newArray(1000);
c1ly=newArray(1000);
c1lx=newArray(1000);
w=0;
for(x=sw[0]-30;x<sw[0]+5;x++){
    for(y=460;y>sw[1]-270;y--){

        px1=getPixel(x+1,y);
        px_1=getPixel(x-1,y);
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        dpx=px1-px_1;

        if((dpx<0)&&(dpy<0)){
            c1lx[w]=x;
            c1ly[w]=y;

            /*print("low",c1lx[w],c1ly[w]); */

            w=w+1;}
    }
}

```

```

nw_l=newArray(2);/*left-upper edge of the profile*/
nw_l[0]=maxValue(c1lx);

for(k=0;k<c1lx.length;k++){
    if(c1lx[k]==nw_l[0]){
        nw_l[1]=c1ly[k];
        /*k=c1lx.length; */
    }
    /*k=k+1; */
}

/*print("nw_l",nw_l[0],nw_l[1]); */

w1=0;
for(x=nw_l[0]-10;x<sw[0]+5;x++){
    for(y=nw_l[1];y>nw_l[1]-40;y--){

        px1=getPixel(x+1,y);
        px_1=getPixel(x-1,y);
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        dpx=px1-px_1;

        if((dpx<0)&&(dpy>0)){
            culx[w1]=x;
            culy[w1]=y;

            /*print("up",culx[w1],culy[w1]); */

            w1=w1+1;}
        }
}

nw_u=newArray(2);/*left-upper edge of the profile*/
nw_u[0]=maxValue(culx);

for(k1=0;k1<culx.length;k1++){
    if(culx[k1]==nw_u[0]){
        nw_u[1]=culy[k1];
        k1=culx.length;
    }
    /*k1=k1+1; */
}

/*print("nw_u",nw_u[0],nw_u[1]); */

nw=newArray(2);/*right edge of the profile*/

if(nw_u[0]==0){
    nw[0]=nw_l[0];nw[1]=nw_l[1];}

else if(nw_l[0]==0){
    nw[0]=nw_u[0];nw[1]=nw_u[1];}

else if(nw_u[0]==nw_l[0]){
    nw[0]=nw_u[0];nw[1]=round((nw_u[1]+nw_l[1])/2);}

else if((nw_u[0]>nw_l[0])&&((nw_u[0]-nw_l[0])<10)){
    nw[0]=nw_u[0];nw[1]=round((nw_u[1]+nw_l[1])/2);}

else if((nw_u[0]>nw_l[0])&&((nw_u[0]-nw_l[0])>10)){

```

```

        nw[0]=nw_u[0];nw[1]=nw_u[1];}
else if((nw_l[0]>nw_u[0])&&((nw_l[0]-nw_u[0])<10)){
    nw[0]=nw_l[0];se[1]=round((nw_u[1]+nw_l[1])/2);}
else {
    nw[0]=nw_l[0];nw[1]=nw_l[1];}
/*print("nw",nw[0],nw[1]); */

/*defining of origin & depth to origin from upper left edge of
the channel*/
origin=newArray(2);
if(sw[0]==nw[0]){
    origin[0]=sw[0];origin[1]=sw[1];}
else if((sw[0]-nw[0])<5){
    origin[0]=round((sw[0]+nw[0])/2);origin[1]=sw[1];}
else if((sw[0]-nw[0])>5){
    origin[0]=nw[0];origin[1]=sw[1];}
else{origin[0]=sw[0];origin[1]=sw[1];}
/*print("origin",origin[0],origin[1]); */
/*depth calculation*/

depthi=origin[1]-nw[1];/*in pixels*/
depth=depthi/breadthi*breadth*tan(22/7*alpha/180);/*alpha=21.5*/
print("depth in micrones",depth);

/*find middle points of the GDL surface*/

plx=newArray(breadthi);
ply=newArray(breadthi);
pux=newArray(breadthi);
puy=newArray(breadthi);
pmx=newArray(breadthi);
pmy=newArray(breadthi);

t=0;s=0;
for(x=origin[0];x<origin[0]+breadthi;x++){
    for(y=origin[1]-50;y<origin[1]+50;y++){
        /*px1=getPixel(x+1,y); */
        /*px_1=getPixel(x-1,y); */
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        /*dpx=px1-px_1; */

        if(dpy<0){
            plx[x-origin[0]]
            ply[x-origin[0]]
            /*print("low"
            y=origin[1]+50

        else{
            plx[x-origin[0]]
            ply[x-origin[0]]
            y=y+1;}
    }

```

```

}

for(x=origin[0];x<origin[0]+breadthi;x++){
    for(y=origin[1]-100;y<origin[1]+50;y++){
        /*px1=getPixel(x+1,y); */
        /*px_1=getPixel(x-1,y); */
        py1=getPixel(x,y+1);
        py_1=getPixel(x,y-1);

        dpy=py1-py_1;
        /*dpx=px1-px_1; */

        if(dpy>0){
            pux[x-origin[0]]
            puy[x-origin[0]]
            /*print("up",
            y=origin[1]+50

        }

        else{
            pux[x-origin[0]]
            puy[x-origin[0]]
            y=y+1;}

    }
}

xx=0;
fileName=getTitle(); /*- Returns the last name in path's name
sequence. */
close();
open("C:\\kuma\\GDL_results\\temp\\"+fileName);
/*run("Jimi Reader",
"open=C:\\kuma\\GDL_results\\temp\\"+fileName);*/
/*open(directory+fileName); */
run("Rotate 90 Degrees Left");
selectWindow(fileName);

/*find & draw middle points*/
/*print("  x  ", "intrusion");*/

for(xx=0;xx<breadthi;xx++){
    pmx[xx]=xx;pmx[xx]=round((puy[xx]+ply[xx])/2);

    print(cvtn*pmx[xx],"", cvtn*(pmy[0]-
pmy[xx]));/*intrusion in micrones*/

    setColor(0,0,255);
    drawString("+", pmx[xx]+origin[0],pmy[xx]+3.5);
    /*print(getStringWidth("+"));*/
    updateDisplay();
}

setColor(255,255,255);
setLineWidth(2);
//drawLine(origin[0],pmy[0],origin[0]+breadthi,pmy[0]);
drawLine(origin[0]-20,pmy[0],origin[0]-40,pmy[0]);
drawLine(origin[0]-20,nw[1],origin[0]-40,nw[1]);
drawLine(origin[0]-30,nw[1]-10,origin[0]-30,pmy[0]+10);

setColor(0,255,0);

```

---

```

setFont("Monospaced", 24);
drawString(round(depth), origin[0]-80,pmy[0]-depthi/2);

setColor(255,255,255);
depth_actual=700;
depthi=depth_actual*breadthi/(breadth*0.364);
drawRect(origin[0],nw[1],breadthi+2,pmy[0]-nw[1]);
updateDisplay();

/*=====*/

function minValue1(array) {
    mn = array[0];
    for (i=0; i<array.length; i++) {
        if ((array[i]!=0)&&(array[i]<mn)) {
            mn = array[i];
        }
    }
    return mn;
}

function maxValue(array) {
    mxm = array[0];
    for (i=0; i<array.length; i++) {
        if (array[i]>mxm) {
            mxm = array[i];
        }
    }
    return mxm;
}

selectWindow(fileName);
save("C:\\kuma\\GDL_Analysed\\Ana-"+getTitle());
close();
saveAs("Text", "C:\\kuma\\GDL_results\\text\\"+fileName+".txt");

/*print("completed");*/
}

```